

Spektroskopische Untersuchungen an organischen Materialien und Metalloxiden

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Phys.

Marcel Frank Michling

geboren am 10. März 1982 in Altdöbern

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Dieter Schmeißer

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Andreas Klein

Gutachter: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. Christoph Janowitz

Tag der mündlichen Prüfung: 14. August 2013

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit Synchrotron-basierenden, optischen und Elektronen-basierenden Methoden die elektronischen Eigenschaften zweier unterschiedlicher Materialklassen untersucht. Der Fokus lag dabei im besonderen auf der Bestimmung der Größe der Bandlücke/HOMO-LUMO-Lücke und ihre Abhängigkeit der verwendeten Methode.

Die zwei unterschiedliche Materialklassen, welche untersucht wurden sind folgende.

Erstens die organischen Systeme Cobalt-Phthalocyanin und Fulleren. An Ihnen wird der Einfluss der verwendeten Messmethoden aufgezeigt und die sich draus ergebenden HOMO-LUMO-Lücken (elektronisch, Volumen, Oberfläche, optisch) diskutiert. Es zeigt sich, dass die optische Methode (Ellipsometrie) generell den kleinsten Wert und die elektronischen Methoden (XPS, XAS) den größten Wert ergeben. Die Gründe dafür werden ausführlich diskutiert. Durch die Kombination von XPS-, XAS- und Ellipsometrie-Messungen war es möglich die Orientierung der aufgedampften CoPc-Moleküle auf den SiO_2 -Substrat zu bestimmen.

Zweitens wurden die Metalloxide HfO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 und Ga_2O_3 aufgrund ihrer großen technologischen Bedeutung untersucht. Mit Hilfe von ALD Zyklus-für-Zyklus Experimenten konnten die elektronischen Eigenschaften von HfO_2 in Abhängigkeit der ALD-Zyklenzahl und das Wachstum von HfO_2 in den ersten Zyklen studiert werden. Auf Basis der XPS- und EELS-Ergebnisse wurde ein Wachstumsmodell entwickelt. Es wird ebenfalls der Einfluss einer Dipolschicht an der Grenzfläche $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ auf die Größe der Bandlücke in den EELS-Messungen diskutiert. Mittels resonanten Photoemission wurde ein neuer Auger-Mechanismus (3-Loch-Auger-Prozess) in den Oxiden gefunden. Dieser hat seine Ursache in Defekten. Defekte führen auch zu einer Fano-Anti-Resonanz, welche an der $\text{O}1s$ -Absorptions-Kante beobachtet und diskutiert wird.

Abstract

In the framework of this thesis, synchrotron-based, optical and electron-based methods are applied to study the electronic properties of two different material classes. The focus lies in particular on the determination of the band gap / HOMO-LUMO gap and there dependency on the used method.

The two different material classes, which where investigated are the following.

Firstly, the organic systems Cobalt-Phthalocyanine and Fullerene. On them the influence of the used method will be shown and the resultant HOMO-LUMO gaps (electronic, volume, surface, optical) are discussed. It becomes apparent, that the optical method (Ellipsometry) in generally result in the smallest value and the electronic methods (XPS, XAS) result in the largest values. The reason for this fact is discussed in detail. By combination of XPS- XAS- and Ellipsometry-measurements it was possible to determine the orientation of the evaporated CoPc molecules on the SiO₂ substrate.

Secondly, the metal oxides HfO₂, Al₂O₃, In₂O₃ and Ga₂O₃ where investigated, because of there great technological importance. By means of ALD cycle-by-cycle experiments it was possible to study the electronic properties of HfO₂ as a function of the cycle number and the growth of HfO₂ in the very first cycles. Based on the XPS- and EELS-results a growth model was developed. Also the influence of an dipole layer at the interface HfO₂/SiO₂ on the value of the band gap determined by EELS measurements will be discussed. By using resonant photoemission a new auger-mechanism (3-hole-auger-process) was found in the oxides. The reason for this mechanism are defects. Defects also results in a fano-anti-resonance, which was observed and will be discussed at the O1s-absorption edge.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Experimentelle Methoden | 5 |
| 2.1 | Experimenteller Aufbau | 5 |
| 2.2 | Elektron-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) | 6 |
| 2.3 | Photoelektronenspektroskopie (PES) | 10 |
| 2.4 | Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS) | 12 |
| 2.5 | Resonante Photoelektronenspektroskopie (ResPES) | 15 |
| 2.6 | Resonante-Inelastische-Röntgenstreuung (RIXS) | 19 |
| 2.7 | Spektroskopische Ellipsometrie (VASE) | 21 |
| 3 | Materialien | 25 |
| 3.1 | Organische Systeme | 25 |
| 3.1.1 | Cobalt-Phthalocyanine (CoPc) | 27 |
| 3.1.2 | Fulleren (C_{60}) | 29 |
| 3.2 | Metalloxide | 32 |
| 3.2.1 | Hafniumoxid (HfO_2) | 34 |
| 3.2.2 | Aluminiumoxid (Al_2O_3) | 37 |
| 3.2.3 | Indiumoxid (In_2O_3) | 38 |
| 3.2.4 | Galliumoxid (Ga_2O_3) | 40 |
| 4 | Proben und Probenpräparation | 43 |
| 4.1 | Aufdampfen und Aufschleudern | 43 |
| 4.1.1 | CoPc | 43 |
| 4.1.2 | C_{60} | 45 |
| 4.2 | Atomlagenabscheidung (ALD) | 45 |
| 4.2.1 | HfO_2 | 47 |
| 4.2.2 | Al_2O_3 | 48 |
| 4.3 | Einkristalle | 48 |
| 4.3.1 | In_2O_3 | 49 |
| 4.3.2 | β - Ga_2O_3 | 49 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | Ergebnisse | 51 |
| 5.1 | Organische Systeme | 51 |
| 5.1.1 | CoPc | 51 |
| 5.1.1.1 | SR-XPS- und ResPES-Ergebnisse | 52 |
| 5.1.1.2 | XAS-Ergebnisse | 60 |
| 5.1.1.3 | RIXS-Ergebnisse | 62 |
| 5.1.1.4 | EELS- und Ellipsometrie-Ergebnisse | 65 |
| 5.1.2 | C ₆₀ | 68 |
| 5.1.2.1 | SR-XPS-Ergebnisse | 68 |
| 5.1.2.2 | XAS-Ergebnisse | 70 |
| 5.1.2.3 | EELS- und Ellipsometrie-Ergebnisse | 71 |
| 5.2 | Oxidische Systeme | 73 |
| 5.2.1 | HfO ₂ | 73 |
| 5.2.1.1 | SR-XPS-Ergebnisse | 73 |
| 5.2.1.2 | ResPES Ergebnisse | 76 |
| 5.2.1.3 | Zyklus-für-Zyklus-Ergebnisse | 77 |
| 5.2.1.4 | XAS-Ergebnisse | 80 |
| 5.2.1.5 | RIXS-Ergebnisse | 82 |
| 5.2.1.6 | EELS-Ergebnisse | 88 |
| 5.2.2 | Al ₂ O ₃ | 91 |
| 5.2.2.1 | SR-XPS-Ergebnisse | 91 |
| 5.2.2.2 | ResPES-Ergebnisse | 93 |
| 5.2.2.3 | XAS-Ergebnisse | 94 |
| 5.2.2.4 | EELS-Ergebnisse | 96 |
| 5.2.3 | In ₂ O ₃ | 97 |
| 5.2.3.1 | SR-XPS-Ergebnisse | 97 |
| 5.2.3.2 | ResPES-Ergebnisse | 102 |
| 5.2.3.3 | XAS-Ergebnisse | 104 |
| 5.2.4 | Ga ₂ O ₃ | 107 |
| 5.2.4.1 | SR-XPS-Ergebnisse | 107 |
| 5.2.4.2 | ResPES-Ergebnisse | 110 |
| 5.2.4.3 | XAS-Ergebnisse | 112 |
| 6 | Diskussion | 115 |
| 6.1 | Bestimmung der Energielücke | 115 |
| 6.1.1 | Einfluss der verwendeten spektroskopischen Methode auf die Bestimmung der Energielücke | 116 |
| 6.1.2 | Einfluss von Defekten | 123 |
| 6.1.3 | Einfluss einer Dipolschicht | 124 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 6.2 | Defekte | 126 |
| 6.2.1 | Fano Anti-Resonanz an der O1s Kante | 126 |
| 6.2.2 | Der 3-Loch-Auger-Prozess | 128 |
| 6.3 | Wachstumsmodelle | 133 |
| 6.3.1 | Orientierung von CoPc auf SiO ₂ | 133 |
| 6.3.2 | ALD-Wachstum vom HfO ₂ auf SiO ₂ in den ersten Zyklen | 139 |
| | Zusammenfassung | 144 |
| | Literaturverzeichnis | 145 |
| | Abkürzungen | 164 |
| | Veröffentlichungen | 168 |
| | Lebenslauf | 169 |
| | Danksagung | 171 |
| | Erklärung | 173 |

1 Einleitung

Für das Verständnis der elektrischen und optischen Eigenschaften eines Materials ist die Kenntnis der elektronischen Struktur, insbesondere die Größe der Energielücke von großer Bedeutung. Die Berechnung der elektronischen Struktur und der dabei zugrunde gelegte Formalismus hängt von der Materialklasse des zu untersuchenden Materials ab. Dabei kann z.B. zwischen organischen Systemen und Metalloxiden unterschieden werden. Bei den organischen Systemen wird in erster Linie das Modell der Molekülorbitale zugrunde gelegt. Zur Berechnung der energetischen Lage dieser Orbitale kann die Hückel- (nur π -Elektronen) oder Extended-Hückel-Methode (π - und σ -Elektronen) verwendet werden [1, 2]. Ansätze mittels LMTO (engl. Linear muffin-tin orbitals method) finden ebenfalls Anwendung [3, 4]. Damit ist es möglich sowohl die Entartung einzelner Molekülorbitale als auch die Art der optischen Übergänge zu bestimmen (verboten oder erlaubt) [5]. Bei Molekülen mit einer großen Anzahl von Elektronen (z.B. C_{60}) ist es außerdem möglich die elektronische Struktur im Bändermodell mittels LDA zu berechnen [6]. Dabei werden die einzelnen Molekül-Orbitalen durch Bänder mit einer sehr flachen Dispersion ersetzt.

Der Grundzustand in Metalloxiden lässt sich mit Hilfe der lokalen Dichtenäherung (engl. Local Density Approximation, kurz LDA) im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (engl. Density Functional Theorie, kurz DFT) berechnen. Dafür muss die Kohn-Sham-Gleichung gelöst werden, welche unter anderem das Austausch-Korrelation-Potential beinhaltet [7]. Im Rahmen der DFT wird dieses Potential angenähert, was aber nicht ausreicht, um die dynamischen Korrelationen der Elektronen im Festkörper zu beschreiben. Dadurch ist es vor allem nicht möglich die korrekte energetische Lage der unbesetzten Zustände zu berechnen. Als Resultat wird die Größe der Bandlücke in den DFT-Rechnungen um etwa 30% unterschätzt [7, 8, 9]. Die Theorie hilft sich damit, dass die Rechnungen mit experimentell ermittelten Daten verglichen werden, und die unbesetzten Zustände in den Rechnungen mittels eines Offsets in ihrer energetischen Lage korrigiert werden, bis diese mit dem Experiment übereinstimmen [10, 11]. Das Resultat ist, dass alle theoretischen Rechnung auf Grundlage der LDA sowohl falsche Werte für die energetische Lage der unbesetzten Zustände, als auch daraus resultierend falsche Werte für die Größe der Bandlücke ergeben. Neuere Ansätze dieses Problem zu lösen, beruhen auf der Vielteilchen-Störungstheorie, wobei die sogenannten GW-Näherung nach Hedin [12] verwendet wird [13, 14, 15, 16] oder der Hybrid-Funktional-Theorie [17]. Mit Hilfe dieser Ansätze lassen

1 Einleitung

sich sowohl hervorragende Übereinstimmungen in der Bestimmung der Bandlücke mit dem Experiment erreichen [14, 15, 16, 18] als auch die energetische Lage von sogenannten flachen Rumpfniveaus (z.B. Hf4f) besser in Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen [18].

Zur experimentellen Bestimmung der elektronischen Struktur eines Materials gibt es verschiedene Methoden. Die erste Wahl um detaillierte Kenntnisse über die elektronischen Struktur und der chemischen Zusammensetzung eines Materials zu gewinnen ist die Photoelektronen-Spektroskopie, mit deren Hilfe es möglich ist die totale Zustandsdichte im Valenzband zu bestimmen. Die Durchführung der Photoelektronenspektroskopie an einem Synchrotron ermöglicht die Variation der Anregungsenergie. Bei einer Energie in die Nähe einer resonanten Anregung (z.B. O1s ca. 530 eV) wird das Photoelektronen-Spektrum vor allem durch die partielle Zustandsdichte (O2p Zustände im Valenzband) bestimmt. Dadurch ist es möglich eine detaillierte Aussage über die besetzten Zustände zu machen. Die energetischen Lage der unbesetzten Zustände, kann mit Hilfe der Röntgen-Absorptions-Spektroskopie bestimmt werden. Diese Methode bedarf ebenfalls eines Synchrotrons, da nur bei einer resonanten Anregung die Übergangswahrscheinlichkeit, welche nur von dipol-erlaubten Übergängen bestimmt wird, entsprechend hoch ist und eine entsprechend hohe Intensität erreicht wird. Dadurch ist es möglich die partielle Zustandsdichte im Leitungsband zu ermitteln. Durch eine Kombination der Ergebnisse der oben genannten Methoden, mit der Fermienergie als gemeinsamer Energie-Referenz ist eine Aussage über die Größe der Bandlücke/HOMO-LUMO-Lücke möglich. Die sich dabei ergebende Energielücke ist die elektronische Energielücke oder auch Transportlücke. Dieser Ansatz funktioniert in Oxiden aber nur, wenn die partielle Zustandsdichte von Sauerstoff im Leitungsband nicht verschwindet.

Ein großen Problem der zuvor beschriebenen Messungen ist die elektronische Abschirmung der Valenzelektronen, welche unterschiedlich für den ionisierten Fall nach der Photoemission im Vergleich zum neutralen Zustand vor der Photoemission ist. Dadurch ist die Wahl einer gemeinsamen Energieachse limitiert. Zur Umgehung dieses Problems gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze [19, 20].

Eine elegante Möglichkeit dieses Problem zu umgehen ist die Nutzung der Resonanten-Inelastischen-Röntgenstreuung. Durch ihren Photon-in-Photon-out Ansatz ist die Methode volumensensitiv und es gibt keine Probleme mit Aufladung oder Bandverbiegung, wie es bei Photoemissions-Messungen vorkommen kann. Durch die Aufnahme von Emissionsspektren ist es möglich Aussagen über die partielle Zustandsdichte der besetzten Valenzband-Zustände zu bekommen, da die emittierten Photonen aus diesen Zuständen kommen. Durch die Messung der Intensität der emittierten Photonen als Funktion der Anregungsenergie ist es möglich auch die partielle Zustandsdichte im Leitungsband zu erhalten. Die Methode bietet somit den Vorteil die energetischen Lage der besetzten und unbesetzten Energieniveaus gleichzeitig und elementaufgelöst zu bestimmen. Im Rahmen

solcher Messungen spielen die Beiträge zur unterschiedlichen Abschirmung keine Rolle. Die Kalibrierung auf eine gemeinsame Energieachse ist aufgrund der Existenz von einigen elastisch gestreuten Photonen problemlos möglich. Eine Bestimmung der Bandlücke ist mit Hilfe dieser Methode auf zwei Arten möglich, zum einen über den Raman-Verlust durch die Anregung über die Energielücke und zum anderen durch die Kombination von Absorptions- und Emissionsspektren.

Die zuvor genannten Methoden bieten nur Zugang zur partiellen Zustandsdichte. Bei Interesse an der kombinierte Zustandsdichte helfen optische Methoden wie Ellipsometrie oder Verlust-Spektroskopie, wie die Elektron-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS), vor allem Hoch-Energie-Verlust-Spektroskopie [21]. Aufgrund des Teilchen-Welle-Dualismus sollten beide Methoden in etwa dieselben Ergebnisse liefern. Der Vorteil der Verlust-Spektroskopie ist die Möglichkeit nicht nur optisch erlaubte Übergänge, sondern durch den Impuls des Elektrons auch optisch verbotene Übergänge anzuregen. Mit Hilfe der beiden zuvor genannten Methoden ist die Bestimmung der optische Energielücke möglich. Ein Problem bei EELS-Experimenten ist der Einfluss von Oberflächenkontaminationen und Kohlenwasserstoffen. Diese können durch in-situ Verfahren vermieden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Materialklassen hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur und der Bandlücke / HOMO-LUMO-Lücke mit den oben genannten Methoden untersucht. Zum einen die organischen Systeme mit den Materialien Cobalt-Phthalocyanin (CoPc) und Fulleren (C_{60}). Beide Materialien finden eine breite Anwendung in der Photovoltaik [22] und in der Halbleiterindustrie [22, 23]. CoPc existiert hauptsächlich in zwei Phasen (α , β). Die beiden Phasen unterscheiden sich vor allem in ihrem Winkel unter dem die Moleküle angeordnet sind [24]. Durch die Kombination der oben genannten Messtechniken war es möglich den Winkel bei der Anordnung der Phthalocyanin-Moleküle zu bestimmen. Organische Systeme neigen bei optischen Anregungen dazu Exzitonen zu bilden. Dabei bilden ein aus den besetzten Zuständen angeregtes Elektron und das zurückgebliebene Loch aufgrund ihrer Coulomb-Anziehung ein Elektron-Loch-Paar ähnlich einem Wasserstoffatom. Die Energie dieses Elektron-Loch-Paares ist etwas geringer als die der beiden freien Ladungsträger. Dadurch kommt es zur Bildung von Zuständen innerhalb der Energielücke, mit der Folge, dass eine genau Bestimmung der Größe der Energielücke nicht mehr so einfach möglich ist. Der Einfluss solcher Exzitonen auf die Messergebnisse wird im Rahmen dieser Arbeit diskutiert.

Als zweite Materialklasse wurden die Metalloxide untersucht. Metalloxide finden sich heutzutage in vielfältigen Anwendungsgebieten, wie z.B. der Halbleiterindustrie [25], der Photovoltaik [26] oder in der Optoelektronik [27]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Oxide untersucht, HfO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 und Ga_2O_3 . Sowohl HfO_2 als auch Al_2O_3 finden in der Mikroelektronik große Anwendung. HfO_2 dient aufgrund seiner hohen dielektrischen Konstante dabei häufig als Gateoxid in modernen Transistoren [28], während Al_2O_3 sowohl als Isolator in MIS-Strukturen (Metall-Insulator-Metall) [29] als auch als

Katalysator [30] Anwendung findet. Die Herstellung der beiden Materialien in den zuvor genannten Anwendungen, erfolgt heutzutage mittels der Atomlagen-Abscheidung (engl. Atomic Layer Depositen, kurz ALD). Damit lässt sich ein kontrolliertes Wachstum auch bei ultradünnen Schichten realisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden HfO_2 und Al_2O_3 ebenfalls mittels ALD hergestellt. Mit Hilfe von Zyklus-für-Zyklus Experimenten an HfO_2 war es möglich sowohl die elektronischen Eigenschaften (Zustandsdichten) als auch die Größe der Bandlücke und deren Abhängigkeit von der ALD-Zyklenanzahl zu untersuchen. Dadurch ist es des Weiteren möglich, Aussagen über die Bandlücke in ultradünnen Schichten im Vergleich zu ihren Volumenwerten zu erzielen.

Es ist bekannt, dass auch mittels ALD hergestellt Schichten Defekte enthalten [31, 32, 33]. Diese Defekte finden sich meist als lokale Zustände innerhalb der Bandlücke. Sie treten dabei meist als Fehlstellen oder Interstitials auf und es wird dabei zwischen Kation- (Metall-Ion) und Anion- (Sauerstoff-Ion) Defekten unterschieden. Solche Defekte lassen sich mit den oben genannten Messmethoden sichtbar machen. Deren Einfluss auf die Ergebnisse zur Bestimmung der Bandlücke werden im Rahmen der Arbeit diskutiert.

Um das Problem mit den Defekten zu umgehen wurden Einkristalle von In_2O_3 und Ga_2O_3 mit hoher Reinheit [34, 35] untersucht. Beide Materialien gehören zu den sogenannten transparenten leitfähigen Oxiden (engl. Transparent conductive Oxide, kurz TCO) und haben somit eine Breite Anwendung in der Optoelektronik [23, 27].

Die Arbeit gibt im zweiten Kapitel einen Überblick über den experimentelle Aufbau und die fundamentalen Grundlagen der verwendeten spektroskopischen Methoden. Eine detaillierte Beschreibung hinsichtlich der elektronischen Struktur der einzelnen untersuchten Materialien findet sich im dritten Kapitel. Die Herstellung der jeweiligen Proben ist Thema des vierten Kapitels. In Kapitel fünf werden die Ergebnisse der Experimente dargestellt und vereinzelt auch diskutiert. Der Fokus in der Diskussion in Kapitel sechs liegt auf der Bestimmung der Bandlücke/HOMO-LUMO Gap, den Einfluss von Defekten in den Metalloxiden und dem Wachstum von HfO_2 und CoPc auf SiO_2 .

Erst durch die Kombination der Ergebnisse der einzelnen spektroskopischen Methoden war es möglich diese Diskussion zu führen.

2 Experimentelle Methoden

Im folgendem Kapitel werden der experimentelle Aufbau gefolgt von den im Rahmen der Arbeit benutzten experimentellen Methoden näher erläutert. Der experimentelle Aufbau beinhaltet dabei eine Beschreibung der verwendeten Messsysteme. Die experimentellen Methoden unterteilen sich in die Unterpunkte Elektron-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS), Röntgen-Absorption-Spektroskopie (XAS), Photoelektronenspektroskopie (XPS), Resonante-Inelastische-Röntgenstreuung (RIXS) und Spektroskopische Ellipsometrie (VASE).

2.1 Experimenteller Aufbau

Der nachfolgende Abschnitt beschreibt den experimentellen Aufbau bei den jeweiligen benutzten Methoden. Den Anfang bildet das EELS-System, welches auch gleichzeitig für die UPS Messungen verwendet wurde. Das System besteht aus einer Elektronenquelle der Firma Wei, welche Energien bis zu 250 eV Primärenergie erlaubt. Die Quelle ist mit einem Monochromator versehen, wodurch sich eine Auflösung von etwa 80 meV für den elastischen Kanal erreichen lässt. Die Primärenergie betrug während aller Messungen 50 eV und als Passenergie für den Monochromator wurden 3 eV gewählt. Die Lichtquelle für die UPS Messungen war eine He-Gasentladungslampe, welche durch die Variation des He-Drucks entweder vorrangig Photonen der Energie $E_0 = 21,21 \text{ eV}$ (He1) oder $E_0 = 40,8 \text{ eV}$ (He2) erzeugt. Die Elektronen, die bei beiden Methoden die Probe verlassen, wurden mit einem Analysator vom Typ EA125, ausgerüstet mit Channelplates, detektiert. Die Optimierung der Probenposition wurde im Fall der EELS-Experimente auf den Nullverlust Peak (elastische gestreute Elektronen) durchgeführt. Im Fall der UPS-Messungen wurde auf den stärksten Peak im Valenzbandbereich normiert und versucht eine möglichst hohe Intensität zu erreichen. Während der UPS-Messungen wurde die Probe zusätzlich auf ein Potential von +5 V gelegt, um die Sekundärelektronenkante (SEK) zu vermessen und somit die Austrittsarbeit zu bestimmen.

Die Synchrotron basierten Messungen wie SR-XPS und XAS wurden mit Hilfe der ASAM-Kammer am U49/2-PGM2 am BESSY II in Berlin durchgeführt. Die ASAM-Kammer war mit einem Analysator vom Typ PHOIBOS R150 bestückt, der entweder mit einer CCD-Kamera oder einem DLD-Detektor ausgerüstet war. Aufgrund der zeitlichen

Variation des Ringstroms (I_0) ist es notwendig, diesen während der Messungen aufzuzeichnen. Letzteres geschah mit Hilfe eines Goldgitters, das sich im Strahlengang befand und ein daran angeschlossenes Picoamperemeter. Die Aufzeichnung des Strahlstroms ist besonders für die Normierung der XAS-Spektren wichtig (siehe Abschnitt 2.4). Bei den XAS-Messungen wurden zwei verschiedenen Modi verwendet. Die Absorptionsspektren im „Total Electron Yield Modus“ (TEY) wurden über den Probenstrom und im „Total Fluorescence Modus“ (TFY) mit Hilfe eines Channelplates aufgenommen. Für die Optimierung der Probenposition wurde die Intensität eines Peaks im „Fixed Energy Modus“ in Abhängigkeit der Position gemessen und das Maximum als optimale Position verwendet. Die Werte für die Passenergie des Analysators und die Spaltbreite wurde jeweils so gewählt, dass eine gute Auflösung bei gleichzeitig gutem Signal-zu-Rausch Verhältnis erzielt wurde.

Für die RIXS Experimente ist ebenfalls Synchrotronstrahlung erforderlich. Die entsprechenden Messungen wurden an der Advanced Light Source (ALS) in Berkeley, USA an Beamline 8.0.2 durchgeführt. Die RIXS Messungen wurden an zwei verschiedenen Systemen durchgeführt. Während die Messungen an CoPc von Prof. Dr. Dieter Schmeißer an einem Rowland-Spektrometer gemacht wurden, erfolgten die Messungen an SiO₂ und HfO₂ von Prof. Dr. Markus Bär mit Hilfe eines VLS (Variable Line Spacing) Spektrometers [36]. Der Vorteil dieses Spektrometers ist dessen Geschwindigkeit. Es ist damit möglich eine komplette RIXS Karte in einem Fenster für die Anregungsenergie von 10 eV mit einer Schrittweite von 0,1 eV und ausreichend gutem Signal-zu-Rausch Verhältnis in etwa 10 min statt in mehrere Stunden wie mit dem alten Spektrometer aufzunehmen. Die Energien Kalibrierung wurde an Hand eines Absorptionsspektrums einer definierten TiO₂ Probe gemacht.

Die Ellipsometrie Messungen wurden von Dr. Martin Weisheit bei Globalfoundaries in Dresden durchgeführt. Grundlage der Messungen war ein Woollam VASE M2000. Der Energiebereich der dabei zur Verfügung stand betrug 0,7 eV bis 6,5 eV. Die Probe wurde auf einem Vakuumteller ausgerichtet und jeweils bei verschiedenen Winkeln zwischen 45° und 85° gemessen. Die Datenauswertung erfolgte mit Hilfe eines optischen Modell. Im Fall von CoPc war es notwendig zwei Proben unterschiedlicher Dicke zu kombinieren, weil es aufgrund der Anisotropie nicht möglich war, die Daten mit Hilfe eines einzelnen Modells zu fitten.

2.2 Elektron-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS)

Die Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie ist eine Spektroskopieart, bei der im Gegensatz zu den anderen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Spektroskopiemethoden Elektronen anstelle von elektromagnetischer Strahlung zur Anregung benutzt wurden. Nach der Vorstellung von L. de Broglie werden Teilchen und Wellen in gleicher Wei-

se beschrieben (Welle-Teilchen-Dualismus), so dass ähnliche Ergebnisse wie z.B. in der UV/VIS Spektroskopie erwarten werden können. Es existieren grundsätzlich zwei verschiedene Messprinzipien. Beim ersten wird in Transmission gemessen, dass heißt die Probe wird dabei durchstrahlt, wozu sie sehr dünn sein muss. Solche Experimente werden meist in Transmissions-Elektronen-Mikroskopen (engl. Transmission Electron microscope, kurz TEM) mit einem integrierten Fokus-Ion-Beam (FIB) durchgeführt. Beim zweiten Messprinzip hingegen wird in Reflexion gemessen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass dickere Proben verwendet werden können. Ebenfalls kann mit dieser Methode die Adsorption von Molekülen auf Oberflächen untersucht werden. Grundsätzlich treffen bei der EELS Elektronen definierter kinetischer Energie auf die Probe und geben bei inelastischen Streuvorgängen unter Anregung von Rotations-, Vibrations- oder elektronischen Übergängen einen Teil ihrer ursprünglichen kinetischen Energie E_0 ab [37]. Dabei werden hauptsächlich zwei Streumechanismen unterschieden. Erstens die Dipolstreuung, worunter eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen Elektron und Molekül, bei der das Elektron ab einem Abstand von etwa 100 Å Übergänge im Molekül induzieren kann, verstanden wird. Resultat dieser langen Reichweite der Wechselwirkung ist eine kleine Winkelverteilung der gestreuten Elektronen um die spekulare Richtung herum. Des Weiteren kommt es ebenfalls nur zu einer kleinen Impulsänderung parallel zur Oberfläche. Dadurch ist es z.B. mit winkelaufgelösten Messungen möglich zu unterscheiden, welche Anregungen von Dipol-Streuprozessen kommen und welche anderer Natur sind. Die Dipolstreuung ist vor allem für kleine Anregungsenergien ($E_0 < 5 \text{ eV}$) dominant. Bei höheren Energien kommt es zur Impact- oder Stoßstreuung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Primärenergie so gewählt, dass sie sich im Regime der Stoßstreuung befindet. Bei der Stoßstreuung werden die Elektronen im Gegensatz zur Dipolstreuung direkt am Molekül oder Festkörper gestreut. Der geringe Abstand des anregenden Elektrons zum Festkörper von nur wenigen Å während des Prozesses der Stoßstreuung führt dazu, dass zwischen dem externen Elektron und den Elektronen des Festkörpers nicht mehr unterschieden werden kann. In der quantenmechanischen Beschreibung müssen daher neben höheren Multipolen und Polarisationswechselwirkungen ebenfalls Austauschwechselwirkungen berücksichtigt werden. Die quantitative theoretische Erfassung dieses Streumechanismus ist dementsprechend aufwändig, daher beschränkt sich seine Beschreibung hier auf phänomenologische Gesichtspunkte. Eine umfassende Darlegung der theoretischen Grundlagen der Stoßstreuung findet sich in Mills [38]. Mit der Stoßstreuung ist im Vergleich zur Dipolstreuung eine große Impulsänderung des Elektrons verbunden, die auf die Kurzreichweitigkeit der Wechselwirkung zurückzuführen ist. Daraus resultiert, dass die Intensität der gestreuten Elektronen im Gegensatz zur Dipolstreuung eher isotrop verteilt ist, also nur geringfügig vom Ausfallswinkel abhängig ist. Aufgrund der Streuung der Elektronen an dem Atompotentialen und nicht wie oben beschrieben an den Dipol-Feldern von z.B. adsorbierten Molekülen, sind nun alle Vibrationsmoden inklusive der parallelen Moden aktiv. Alle in

2 Experimentelle Methoden

der vorliegenden Arbeit beobachteten Übergänge in den EELS Messungen sind auf Stoßstreuung zurückzuführen.

Bei der EELS wird die zu untersuchende Probe mit Elektronen bestrahlt und deren Energieverlust auf Grund inelastischer Streuprozesse gemessen. Um diese Verluste quantitativ zu verstehen, wird ein Streuquerschnitt wie in Gl. 2.1 definiert. Dieser gibt die Zahl der Elektronen, die pro einfallender Intensität (Elektronen pro Sekunde und Flächeneinheit), pro Sekunde in einem Energieintervall dE und einem Raumwinkel $d\Omega$ gemessen werden.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{el} S(q, \omega) \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet der erste Teil einen elastischen Anteil und der Term $S(q, \omega)$ beinhaltet alle Informationen über die Energieverluste, weshalb er auch als dynamischer Strukturfaktor bezeichnet wird. Wird nun im Rahmen der allgemeinen Theorie des linearen Responses der Strukturfaktor durch den Imaginärteil der Dichte-Dichte Responsefunktion $\chi(q, \omega)$ ersetzt, ergibt sich durch Umformen der in Gl. 2.2 gezeigte Ausdruck für die rechte Seite in Gl. 2.1. Für eine detaillierte Herleitung sei an dieser Stelle auf Spezialliteratur verwiesen [39].

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\hbar}{(\pi e r_B)^2 \vec{k}^2} Im \left\{ -\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} \right\} \quad (2.2)$$

Dabei ist r_B der Bohr'sche Radius, e die Elementarladung, \vec{k} der Impuls und $Im \left\{ -1/\epsilon(\vec{k}, \omega) \right\}$ wird als Verlustfunktion bezeichnet. Mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation ist es möglich den Realteil $Re \left\{ -1/\epsilon(\vec{k}, \omega) \right\}$ zu berechnen. Damit ist es schlussendlich möglich, aus einer Messung der Verlustfunktion die dielektrische Funktion (DF) des Materials zu erhalten. Die dielektrische Funktion beschreibt die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit einem Festkörper. Sie wird auch als Responsefunktion bezeichnet, da sie die Antwort des Materials auf eine durch eine elektromagnetische Welle verursachte Störung beschreibt. Aufgrund der ausgeprägten Abhängigkeit von der Frequenz ω und der Wellenzahl \vec{k} sind in der DF die kompletten dielektrischen Eigenschaften des Materials beschrieben. Die DF besteht aus einem Realteil und einem Imaginärteil, wie in Gl. 2.3 zu sehen ist.

$$\epsilon(\omega, \vec{k}) = \epsilon_1(\omega, \vec{k}) + i\epsilon_2(\omega, \vec{k}) = \frac{Re \left\{ -1/\epsilon(\vec{k}, \omega) \right\} - Im \left\{ -1/\epsilon(\vec{k}, \omega) \right\}}{Re^2 \left\{ -1/\epsilon(\vec{k}, \omega) \right\} + Im^2 \left\{ -1/\epsilon(\vec{k}, \omega) \right\}} \quad (2.3)$$

Der Realteil beschreibt dabei die Polarisierbarkeit bzw. $\epsilon(\omega, \vec{k}) - 1$ und der Imaginärteil die Absorption. Mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen in Materie lässt sich die dielektrische Funktion herleiten. Da es in dieser Arbeit hauptsächlich zur Anregung von Elektronen zwischen zwei verschiedenen Bändern oder Molekülorbitalen kommt, soll im folgenden

kurz auf die DF für Interbandübergänge eingegangen werden. Ausgangspunkt der quantenmechanischen Rechnung ist die zeitabhängige Schrödingergleichung (Gl. 2.4),

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{1}{2}eE_0x(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \right) \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.4)$$

wobei $\frac{1}{2}eE_0x(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ eine Störung durch eine elektromagnetische Welle in x-Richtung darstellt. Mit Hilfe der Störungstheorie kann der Erwartungswert des Dipolmomentes im ungestörten Zustand unter der Vernachlässigung der quadratischen Terme berechnet werden. Dabei ergibt sich der Imaginärteil der DF zu Gl. 2.5.

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\pi e^2}{\epsilon_0 V} \sum_{ij} |x_{ij}|^2 \{ \delta(\hbar\omega - (E_i - E_j)) - \delta(\hbar\omega + (E_i - E_j)) \} \quad (2.5)$$

Index i summiert dabei über alle Endzustände und Index j über alle Anfangszustände. Wird das Matricelement über Blochzustände in der Ortsdarstellung berechnet, ergibt sich die Lösung für ϵ_2 (2.6).

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\pi}{\epsilon_0} \frac{e^2}{m^2 \omega^2} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{ij} \int_{\hbar\omega = E_j - E_i} |\langle i, \vec{k} | p | j, \vec{k} \rangle|^2 \frac{df_\omega}{|grad_k[E_j(\vec{k}) - E_i(\vec{k})]|} \quad (2.6)$$

Es ist erkennbar, dass sich der Imaginärteil der DF, soweit er von Interband-Übergängen bestimmt wird, aus zwei Teilen zusammensetzt. Der erste Teil besteht aus einem Matricelement ($|\langle i, \vec{k} | p | j, \vec{k} \rangle|^2$). Für das Matricelement gilt, wenn es verschwindet, dann ist der Übergang nicht erlaubt und wenn es nicht verschwindet, ist er erlaubt. Der zweite Teil von Gl. 2.6 entspricht einer kombinierten Zustandsdichte. Jener Beitrag wird maximal, wenn der Gradient im Nenner gleich Null ist. Zuletzt genanntes ist gleichbedeutend damit, dass die beiden am elektronischen Übergang beteiligten Bänder parallel im k-Raum verlaufen oder beide den Anstieg Null haben. Letzteres wäre z.B. eine Anregung vom Valenzbandmaximum (VBM) ins Leitungsbandminimum (LBM) in einem Halbleiter oder Isolator. An diesen beiden Stellen ist der Anstieg der Energiebänder im k-Raum und gleichfalls der Gradient in Gl. 2.6 gleich Null. Solche kritischen Stellen werden als Van Hove-Singularitäten bezeichnet und an diesen Stellen ist die Übergangswahrscheinlichkeit am größten.

Aufgrund dieses Zusammenhangs zwischen der Verlustfunktion und dem Imaginärteil der DF ist erkennbar, dass mit Hilfe der EELS die kombinierte Zustandsdichte des Materials in dem entsprechenden Energiebereich gemessen wird. Sie gibt die Dichte der Zustandspaare an, deren Energiedifferenz $E_j(\vec{k}) - E_i(\vec{k})$ gleich ist, bei festem k. Dabei entspricht $E_j(\vec{k})$ der Energie eines Zustandes im Valenzband (Anfangszustand) und $E_i(\vec{k})$ der Energie eines Zustandes im Leitungsband (Endzustand). Maxima in der kombinierten Zustandsdichte bedeuten hohe Absorption und werden als interbandkritische Punkte bezeichnet.

Die DF enthält unterschiedliche Beiträge, welche von den Grenzflächen, den Dipolen, den Ionen und den Elektronen kommen.

2.3 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Photoelektronen Spektroskopie bezeichnet im allgemeinen das Bestrahlen einer Probe mit monochromatischem Licht, welches zur Emission von Elektronen führt (siehe Abb. 2.3 links). Der Vorgang wird Äußerer Photoelektrischer Effekt genannt. Die PES kann grob in zwei Energiebereiche eingeteilt werden. Der erste umfasst den Energiebereich bis etwa 100 eV und wird Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie (engl. Ultraviolet photoelectron spectroscopy, kurz UPS) genannt. Dabei wird meist eine Gasentladungslampe als Quelle benutzt. Messungen mit Anregungsenergien größer als 100 eV werden als Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bezeichnet. Die häufigsten im Labor verwendeten Röntgenquellen sind Al K_α ($h\nu=1486,6$ eV) und Mg K_α ($h\nu=1253,6$ eV). Des Weiteren ist es möglich ein Synchrotron als Strahlungsquelle zu nutzen, welches eine durchstimmbare Energie vom Infrarotbereich bis in den harten Röntgenbereich aufweist. Die Vorteile des Synchrotron sind die hohe Intensität (Photonenfluss pro Fläche), Energieauflösung und durch die durchstimmbare Energie die Möglichkeit oberflächen- und volumenempfindlich zu messen. Die Detektionstiefe liegt dabei bei einigen wenigen Nanometern im weichen Röntgenbereich bis hin zu mehreren zehn Nanometern im harten Röntgenbereich. Grund hierfür ist die geringe mittlere freie Weglänge von Elektronen in Materie. Die mittlere freie Weglänge hängt dabei von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen ab. Bei einer höheren Anregungsenergie ergibt sich ebenfalls eine höhere kinetische Energie der Elektronen, was dazu führt das die mittlere freie Weglänge größer und damit die Messung volumenempfindlicher ist.

Wird die Probe mit Licht ausreichend hoher Photonenenergie bestrahlt, kann es zur Anregung von Elektronen aus dem Valenzband oder den Rumpfniveaus kommen. PES misst dabei die besetzten Zustände, was die totale Zustandsdichte widerspiegelt (engl. Total density of states, kurz tDOS). Die kinetische Energie der emittierten Elektronen kann gemessen werden und mit Hilfe von Gl. 2.7 kann die Bindungsenergie ermittelt werden.

$$E_{kin} = h\nu + E_{bind} - \Phi \quad (2.7)$$

Dabei entspricht E_{kin} der kinetischen Energie, $h\nu$ der Photonenenergie, E_{bind} der Bindungsenergie und Φ der Austrittsarbeit. Die Austrittsarbeit ist neben der Energieposition der einzelnen Rumpfniveaus ein weiteres Charakteristikum für jedes Material und kann mit Hilfe von UPS bestimmt werden. Dabei wird der Abstand der Sekundärelektronen-Kante (SEK) zur Fermieenergie gemessen und anschließend die Differenz zwischen Anregungsenergie und dem gemessenen Abstand gebildet. Die Elektronen an der SEK haben

die kleinste kinetische Energie und sind somit die Elektronen, die gerade noch das Material verlassen, d.h. die Austrittsarbeit überwinden können. In der PES wird in der Regel die Fermieenergie als Referenz und Nullpunkt in der Energie genommen, womit sich Gl. 2.7 zu Gl.2.8 vereinfacht.

$$E_{kin} = h\nu + E_{bind} \quad (2.8)$$

Das Elektron, welches die Probe verlässt, hinterlässt ein Rumpf- oder Valenzloch. Näherungsweise wird angenommen, dass das Herauslösen dieses Elektrons keine Änderung in der Energie der restlichen Elektronen bewirkt. Letzteres ist als das Koopman-Theorem bekannt. Das hinterlassene Loch wird von den Valenzelektronen teilweise abgeschirmt. Sind nun wie z.B. in Oxiden Valenzelektronen aufgrund unterschiedlicher Elektronegativitäten zum Sauerstoff hin verschoben, werden die Rumpflöcher des Metalls weniger stark abgeschirmt. Im Gegensatz dazu werden die Löcher in den Sauerstoff Rumpfniveaus stärker abgeschirmt. Dadurch wird im Falle des Metalls die kinetische Energie des emittierten Elektrons kleiner und im Falle des Sauerstoff größer. Dies ist als chemische Verschiebung bekannt und ermöglicht somit die Identifizierung der chemischen Bindung von verschiedenen Atomen. Es ist damit auch möglich den Oxidationszustand eines Metalls zu bestimmen.

Die chemische Verschiebung ist teilweise ein Anfangszustands-Effekt durch die Verschiebung von Elektronen aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten und teilweise ein Endzustands-Effekt, welcher erst durch das Herauslösen eines Elektrons ermöglicht wird. Ein weiterer Endzustands-Effekt ist die Aufspaltung von Rumpfniveaus mit einer Drehimpulsquantenzahl L größer Null. Zu diesen gehören die p-, d-, und f-Orbitale. Als Beispiel zur Herleitung der Aufspaltung soll das Hf4f-Rumpfniveau dienen. Im Grundzustand ist das Hf4f-Rumpfniveau komplett gefüllt und der Gesamtdrehimpuls sowie der Gesamtspin sind gleich Null. Durch die Erzeugung eines Loch während der PES ergibt sich im Endzustand ein Gesamtspin und Gesamtdrehimpuls ungleich von Null. Dadurch kommt es zur Aufspaltung in zwei Komponenten mit den Gesamtdrehimpuls $J = L \pm S$. Dieser ergibt sich durch die parallele und die anti-parallele Anordnung des Elektronen-Spins und des Bahndrehimpulses. Im Falle des Hf4f-Niveaus ist der Gesamtbahndrehimpuls $L = 3$ und Gesamtspin $S = 1/2$, was zum $Hf4f_{7/2;5/2}$ Doublet führt, wobei der Gesamtdrehimpuls $J = 7/2$ und $5/2$ ist. Das Verhältnis der Flächen unter den beiden Peaks ergibt sich durch die Multiplizitäten $2J + 1$ und ergibt für das Hf4f Niveau einen Wert von 4:3. Die Werte für p-, und d-Niveaus ergeben sich entsprechend der Formel zu 2:1 respektive 3:2.

Mit Hilfe der PES ist es nicht nur möglich den chemische Bindungszustand eines Atoms zu messen, sondern auch eine komplette Elementzusammensetzung einer Verbindung. Dabei wird jeweils der stärkste Peak jeder Atomsorte in der Verbindung gemessen. Das wären z.B. für HfO_2 das O1s- und Hf4f-Rumpfniveau. Für eine qualitative Auswertung müssen die jeweiligen Peaks durch I_0 geteilt werden. Nach der Normierung auf den Strahlstrom

muss der inelastische Untergrund der Sekundärelektronen abgezogen werden. Hierbei wird meist, wie auch in der vorliegenden Arbeit auf einen Shirley-Untergrund zurückgegriffen. Die bessere Methode ist aber die Bestimmung des Untergrundes mittels EELS, auch bekannt als Tougaard-Untergrund. Bei nicht s-artigen Orbitalen wird jeweils die Fläche der Komponente mit größerem Gesamtdrehimpuls für die Berechnung verwendet. Die jeweiligen Flächen müssen noch mit den ASF (engl. Atomic-Sensitive-Factor) oder den Wirkungsquerschnitten der beteiligten Orbitale, welche energieabhängig sind, gewichtet werden. Anschließend entsprechen die Verhältnisse der Flächen unter den Kurven dem Verhältnis der einzelnen Komponenten in der Verbindung.

Der Photoelektronen-Emissions-Prozess eines Rumpfniveaus hinterlässt ein angeregtes System, welches sich durch zwei verschiedene Folgeprozesse energetisch abregen kann. Der erste Prozess ist die Fluoreszenz, bei welcher das Loch im Rumpfniveau von einem Elektron aus einer höheren Schale oder dem Valenzband aufgefüllt wird. Die dabei frei werdende Energie wird in Form eines Photons abgegeben. Dieser Prozess muss die Dipol Auswahlregel erfüllen ($\Delta L = \pm 1$). Der zweite Prozess ist der Auger-Prozess, bei welchen wiederum ein Elektron aus einer höheren Schale oder dem Valenzband das Loch im Rumpfniveau auffüllt. Diesmal wird die Energie jedoch an ein zweites Elektron abgegeben, was darauf hin das Material verlässt. Letzterer Endzustand ist entgegen dem Fluoreszenz-Prozess ein Zwei-Loch Endzustand. Beiden Prozessen gemeinsam ist jedoch, dass der jeweilige Endzustand energetisch günstiger ist als der Endzustand der PES. Der Augerzerfall aufgrund eines Lochs im O1s Niveau kann entweder durch ein Elektron aus dem O2s Niveau aufgefüllt werden und die Energie dabei an ein Elektron im O2s oder O2p Niveau übertragen werden oder durch ein Elektron aus dem O2p aufgefüllt werden und die dabei frei werdende Energie wird an ein O2p Elektron übertragen. Die daraus resultieren drei Augerkanäle werden mit KL_1L_1 , $KL_1L_{2,3}$ und $KL_{2,3}L_{2,3}$ bezeichnet. Des Weiteren sind auch Augerzerfälle der Art $L_{2,3}M_{2,2}M_{2,3}$ möglich, da der Augerzerfall nicht vom Dipol- sondern vom Coulomb-Operator bestimmt wird.

2.4 Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS)

Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS) misst den Röntgen-Absorptions-Wirkungsquerschnitt als Funktion der Anregungsenergie. Letzterer hat einen linearen Zusammenhang mit dem Absorptionskoeffizienten. Der Absorptionskoeffizient kann mit Hilfe des Lambert-Beer Gesetzes wie folgt ausgedrückt werden, wobei I_0 die Intensität vor der Anregung, $I(d)$ die Intensität nach dem Durchdringen der Probe der Dicke d , und α der Absorptionskoeffizient sind.

$$I(d) = I_0 e^{(-\alpha d)} \quad (2.9)$$

Aufgrund der geringen Eindringtiefe von weicher Röntgen-Strahlung im Bereich von einigen μm ist es nicht möglich ohne größeren Aufwand den Absorptionskoeffizient direkt zu messen. Für die XAS wird eine durchstimmbare Anregungsquelle benötigt. Somit sind solche Messungen nur am Synchrotron durchführbar. Bei der XAS wird die Anregungsenergie über eine Absorptionskante durchgestimmt. Dabei werden Elektronen aus den entsprechenden Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände, oder im Fall von Molekülen in nicht-bindende Molekülorbitale angeregt. Eine Darstellung findet sich in Abb. 2.3 Mitte links. Die Intensität des XAS-Signals lässt sich mit Hilfe von Fermis Goldener Regel ausdrücken:

$$I_{XAS} \propto |\langle \Psi_f | e \cdot \vec{r} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.10)$$

Dabei sorgt die δ -Funktion für die Energieerhaltung. Das Übergangsmatrixelement verknüpft die Wellenfunktion des Anfangszustandes (Ψ_i) mittels des Dipoloperators ($e \cdot \vec{r}$) mit der Wellenfunktion des Endzustandes (Ψ_f). Als Endzustände sind nur solche erlaubt, welche einen lokalen Überlapp mit dem lokalisierten Anfangszustand haben. Dabei bedeutet die Bezeichnung lokal, dass sowohl der Anfangs- als auch der Endzustand sich am selben Atom befinden. Zusätzlich gelten die Dipolauswahlregeln, welche nur Übergänge mit $\Delta l = \pm 1$ erlauben (z.B. $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$). Dadurch lässt sich XAS als atomarer Prozess beschreiben. Aufgrund des expliziten atomaren Charakters der XAS, ist es möglich die partiellen Zustandsdichten (engl. partial Density of States, kurz pDOS) der leeren Zustände bzw. nicht-bindenden Molekülorbitale zu bestimmen. Letzteres ist durch das Messen an verschiedenen Absorptionskanten auch elementaufgelöst möglich.

Da es, wie oben erwähnt, meist nicht möglich ist den Absorptionskoeffizient direkt zu bestimmen, ist es notwendig ein Signal, welches proportional zum Absorptionskoeffizienten ist, zu messen. Dabei gibt es die zwei unterschiedliche Methoden TEY und TFY. Beide Methoden beruhen auf Folgeprozessen der eigentlichen Absorption. Durch die Absorption

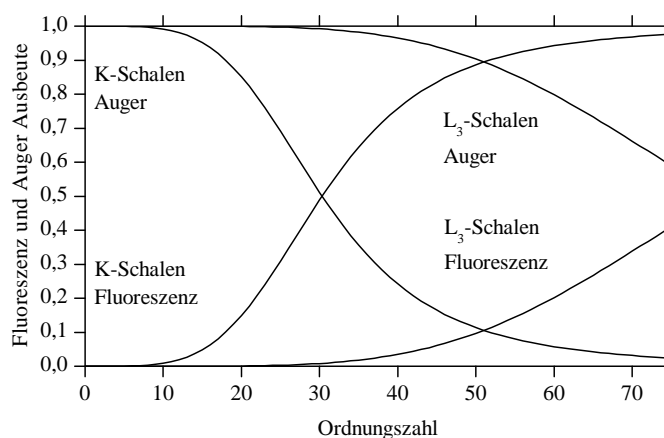


Abbildung 2.1: Vergleich zwischen Fluoreszenz- und Auger-Ausbeute in Abhängigkeit der Ordnungszahl Z

wird ein Loch im Rumpfniveau hinterlassen, welches durch ein Elektron aufgefüllt werden kann. Die dabei frei werdene Energie wird entweder an ein zweites Elektron, welches darauf hin das Material verlässt, abgegeben, oder mittels Fluoreszenz emittiert. Die Fluoreszenz-Ausbeute ist im allgemeinen sehr gering, da nur ein kleiner Raumwinkel erfasst werden kann und die Wahrscheinlichkeit für Fluoreszenz bei Materialien mit $Z < 30$ relativ gering ist. Im Gegensatz dazu ist die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung von Auger-Elektronen für $Z < 30$ sehr viel größer. Eine Darstellung des Zusammenhanges ist in Abb. 2.1 gezeigt. Bei der XAS ist es wichtig den Strahlstrom (I_0) mitzumessen. Letzteres gilt besonders bei Absorptionsmessung an der C1s Kante, da an selbiger Intensitätseinbrüche von bis zu 80% auftreten. Grund dafür ist, dass die optischen Elemente der Beamline immer mit Kohlenstoff-Verunreinigungen belegt sind und es somit auf den Komponenten ebenfalls zur Absorption kommt [40].

Bei der Auswertung werden die TEY-, oder TFY-Daten auf den Strahlstrom normiert. In Abb. 2.2 ist die Datenaufbereitung am Beispiel der C1s-Kante im C_{60} und am Beispiel der O1s Kante im In_2O_3 gezeigt. Beide Daten sind dabei jeweils auf Null und Eins normiert, was einer Absorption pro Atom entspricht. Das graue Spektrum zeigt jeweils den Verlauf nach dem Normieren mit I_0 und das schwarze Spektrum den Verlauf ohne I_0 -Korrektur. Während die Unterschiede im Falle der O1s-Kante vernachlässigbar sind und keine wesentliche Veränderung des Spektrums auftritt, sind im Falle der C1s-Kante die Änderungen deutlich erkennbar. Es kommt zu einer absoluten Zunahme der Intensität im gesamten Messbereich und auch die Intensitäten der einzelnen Absorptionpeaks zueinander verändern sich. Des Weiteren ist auch das Verschwinden des Unterschingers bei etwa 284 eV charakteristisch für die Normierung an der C1s Kante. Dieses Beispiel zeigt,

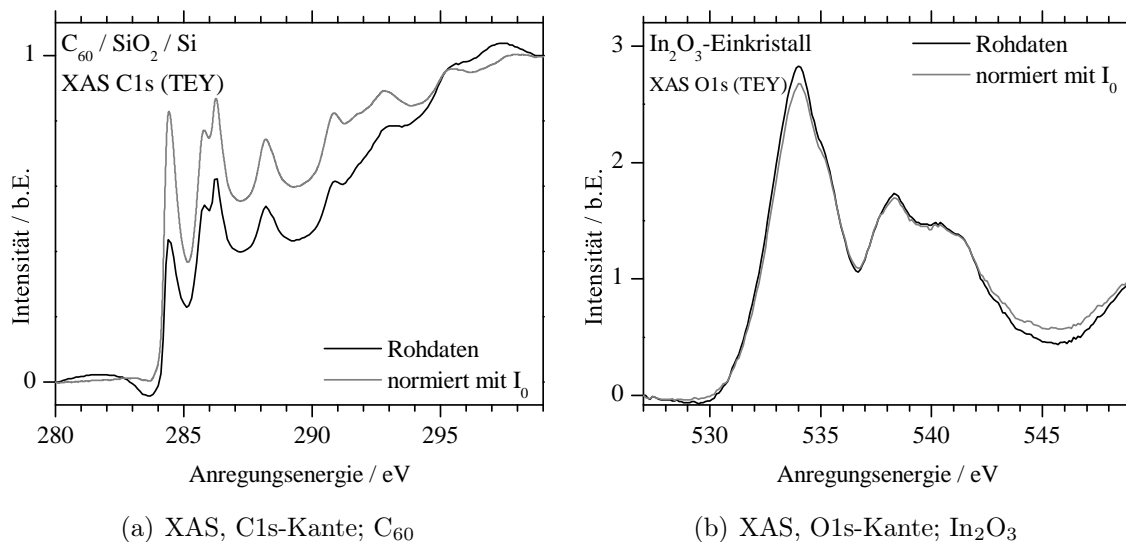


Abbildung 2.2: Vergleich zwischen normierten (grau) und nicht normierten (schwarz) Spektren an der C1s- und O1s-Kante. Die Spektren sind jeweils auf Null und Eins normiert.

dass auf eine I_0 -Normierung an der C1s Kante nicht verzichtet werden kann. Hier nicht gezeigt ist die N1s Kante. Dort ist die Normierung mit I_0 ebenfalls erforderlich. An der O1s-Kante wurde aufgrund der geringen Veränderung durch die Normierung auf selbige im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet.

Bei der Röntgen-Absorptions-Spektroskopie ist es mit Hilfe von linear polarisiertem Licht möglich die Orientierung bei geordneten Proben zu bestimmen. Dies funktioniert bei Molekülen mit planar konjugiertem π -System besonders gut. In solchen Molekülen werden, wie in Kapitel 3.1 gezeigt, die σ -Bindungen von den sp^2 -Orbitalen und die π -Bindungen von den $2p^z$ -Orbitalen gebildet. Wie ebenfalls gezeigt sind die nichtbindenden π^* - Molekülorbitale energetisch tiefer als die nichtbindenden σ^* -Molekülorbitale. Aus diesem Grund können die Übergänge vom C1s-Rumpfniveau in die vorher genannten Orbitale unterscheiden werden. Die σ^* -Übergänge sind in der x-y Molekülebene polarisiert, wohingegen die π^* -Übergänge in der z-Richtung polarisiert sind. Die z-Richtung steht dabei senkrecht zur π -System-Ebene. Durch diese Fakten ist es durch Messen eines linearer Dichroismus möglich, Aussagen über die Molekül-Orientierung abzuleiten. So hat z.B. bei liegender Geometrie der π^* -Übergang bei streifendem Einfall seine maximale Intensität und bei senkrechtem Einfall seine minimale Intensität. Gerade anders herum verhält es sich für den σ^* -Übergang. Bei einer senkrechten Orientierung der Moleküle verhalten sich die beiden Übergänge genau entgegengesetzt zur liegenden Geometrie. Die Bestimmung der Orientierung ist sowohl an der C1s-Kante als auch im Falle des CoPc an der N1s-Kante möglich. Eine detaillierte Beschreibung der Bestimmung der Orientierung mittels XAS und eine ausführliche Beschreibung von XAS finden sich im Stöhr [41].

2.5 Resonante Photoelektronenspektroskopie (ResPES)

ResPES kann im Gegensatz zur XAS, welche die Summe aller möglichen Übergänge misst, als energieaufgelöste XAS angesehen werden. Dadurch können detailliertere Informationen über die elektronische Struktur erhalten werden. Bei der ResPES wird die Anregungsenergie ebenfalls wie bei XAS über eine Absorptionskante gefahren, welche in der vorliegenden Arbeit die O1s-Kante ist. Aus diesem Grund ist wiederum eine durchstimmbare Anregungsquelle, Synchrotron, für diese Messungsmethode notwendig. Bei der ResPES werden einzelne Valenzbandspektren gemessen und anschließend in einer zweidimensionalen Darstellung zusammengebracht. Die Anregungs- und Zerfallsprozesse sind die selben wie bei XAS. Der Unterschied ist, dass hierbei die kinetische Energie der Elektronen detektiert wird. Abgesehen von der Fluoreszenz können im Anschluss an die resonante Anregung zwei Zerfallsprozesse auftreten. Im folgenden sollen diese beiden Prozesse am Beispiel der Anregung aus dem O1s-Rumpfniveau in unbesetzte O2p-Niveaus dargestellt werden. Das

2 Experimentelle Methoden

Vorhandensein von leeren O2p Zuständen in den Oxiden wird im Kapitel 3.2 anhand der partiellen Zustandsdichten gezeigt. Die Anregung aus dem O1s Rumpfniveau kann wie folgt dargestellt werden.

$$[1s^2 2p^n] + h\nu \rightarrow [1s^1 2p^{(n+1)*}] \quad (2.11)$$

Dabei symbolisiert der *, dass das angeregte Elektron noch im Leitungsband vorhanden ist. Der nachfolgende Zerfall kann über zwei verschiedene Kanäle erfolgen. Der erste Kanal ist der sogenannte Participator-Kanal (Abb. 2.3 Mitte rechts), welcher einen Ein-Loch-Endzustand zur Folge hat. Wie der Name schon sagt, nimmt das angeregte Elektron dabei am Zerfall teil. Das Loch im O1s-Niveau wird von einem Elektron aus dem Valenzband aufgefüllt und die Energie an das vorher angeregte Elektron übertragen, welches daraufhin das Material verlässt. Der Prozess kann wie folgt geschrieben werden:

$$[1s^1 2p^{(n+1)*}] \rightarrow [1s^2 2p^{(n-1)}] + e^- \quad (2.12)$$

Dabei macht es keinen Unterschied, ob das angeregte Elektron direkt rekombiniert und die Energie an das Valenzelektron abgegeben wird oder andersherum. Der Endzustand dieses Prozesses ist der selbe wie bei der Photoemission. Dadurch kommt es zu Interferenzen zwischen diesen beiden Prozessen. Der Participator-Zerfall passiert typischerweise auf einer Zeitskala von etwa 500 as.

Der zweite Prozess der stattfinden kann ist der sogenannte Spektator-Zerfall (Abb. 2.3 rechts). Die Schreibweise dieses Zerfalls ist wie folgt:

$$[1s^1 2p^{(n+1)*}] \rightarrow [1s^2 2p^{(n-2)+1*}] + e^- \quad (2.13)$$

Dabei bedeutet $((n - 2) + 1)^*$ dass zwei Elektronen aus dem Valenzband am Zerfall teilnehmen und das vormalig angeregte Elektron noch vorhanden ist, was auch am * zu erkennen ist. Das Ergebnis dieses Zerfalls ist im Gegensatz zum Participator-Zerfall ein Zwei-Loch-Endzustand. Der Endzustand ist der selbe, wie der Augerzerfall in Abschnitt 2.3 als Folge der PES. Der Spektator-Zerfall ist langsamer als der Participator-Zerfall und passiert etwa auf einer Zeitskala von einigen fs. Aufgrund des Auger-Charakters hat das emittierte Elektron ebenfalls eine konstante kinetische Energie. Es sein darauf hingewiesen, dass die beiden Zerfälle nicht nur aus dem Valenzband (O2p) sondern auch aus dem O2s-Rumpfniveau oder einer Kombination aus beiden hervorgehen können.

Wie anfangs erwähnt werden bei der ResPES mehrere Valenzbänder bei unterschiedlichen Anregungsenergien gemessen und zu einer zweidimensionalen Darstellung vereinigt. In Abb. 2.4(a) ist dies exemplarisch für Al₂O₃ gezeigt. Auf der x-Achse wird die Anregungsenergie und auf der y-Achse die Bindungsenergie abgetragen. Die Intensität ist logarithmisch in einem Farbcode dargestellt, wobei blau niedrige und rot hohe Intensität bedeuten. In den weißen Bereichen wurde die Intensität abgeschnitten. Bei entsprechender

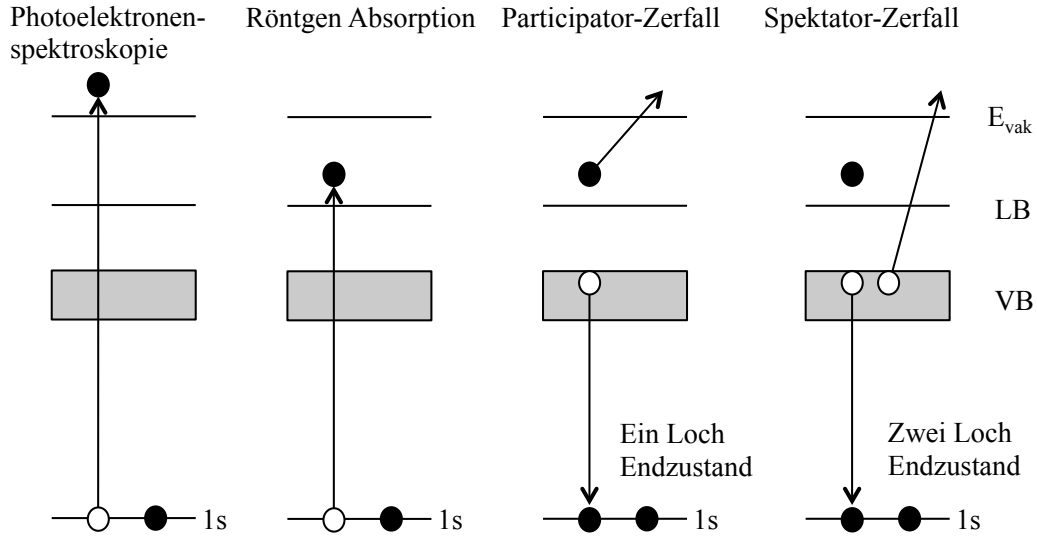


Abbildung 2.3: Darstellung der Photoelektronenspektroskopie (links), der resonanten Röntgenabsorption (Mitte links) und der zwei Zerfallsprozesse. Participator-Zerfall mit einem ein Loch Endzustand (Mitte rechts) und Spektator-Zerfall mit einem zwei Loch Endzustand (rechts)

Skalierung der Achsen, verlaufen Auger-Zerfälle unter einem Winkel von 45°. Letzteres ist in Abb. 2.4(a) am Beispiel des O KL₂₃L₂₃ Auger-Zerfalls gut zu erkennen (roter Pfeil in Abb. 2.4a). Daten eines Valenzbandes können durch einen vertikalen Schnitt erhalten werden. Ein horizontaler Schnitt hingegen ergibt sogenannte „Constant initial state“ (CIS) Spektren. Es wird dabei die Bindungsenergie des Ausgangszustandes konstant gehalten und die Intensität als Funktion der Anregungsenergie aufgetragen. Aus diesem Grund muss der Analysator die zu messende kinetische Energie der Elektronen in Abhängigkeit der Anregungsenergie einstellen, was folgender Gleichung genügt:

$$E_{kin} - h\nu = E_{bin} = konst. \quad (2.14)$$

Ein Schnitt unter 45° ergibt Spektren bei konstanter kinetischer Energie, welche „Constant final state“ (CFS) Spektren genannt werden. Mit Hilfe dieser ist es z.B. möglich den Intensitätsverlauf eines Auger-Kanals in Abhängigkeit der Anregungsenergie zu untersuchen und mit den bei XAS erhaltenen Spektren zu vergleichen. Ein Problem, das bei normaler Photoemission nicht auftritt, ist die Anregung durch Licht der zweiten Ordnung des Monochromators. In den ResPES-Daten ist dieses Phänomen im Bereich des Valenzbandes als Linie senkrecht zu den CFS-Linien zu beobachten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Anregungen vernachlässigt, da ihre Intensität im Vergleich mit der des Valenzbandes gering ausfällt. Es wird jedoch wichtig, diese zu berücksichtigen, wenn sich Zustände in der Bandlücke befinden. Letztere werden im Bereich der Resonanz sonst von der zweiten Ordnung überlagert oder verfälscht.

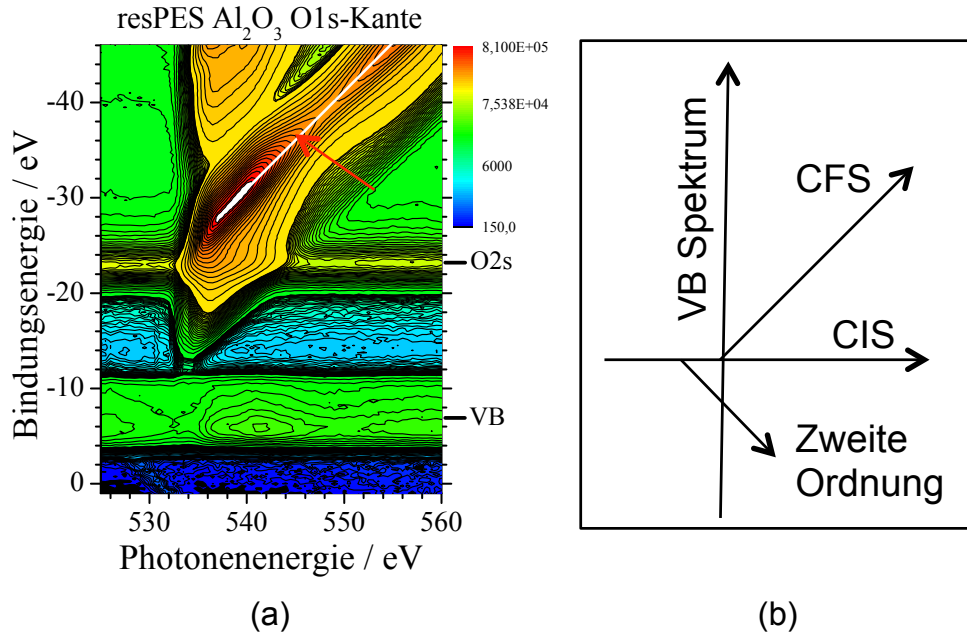


Abbildung 2.4: (a) ResPES Daten von Al_2O_3 . (b) Schematische Darstellung der aus den Daten herausnehmbaren Schnitte. CIS-Spektren verlaufen entlang konstanter Bindungsenergie, CFS-Spektren unter einem Winkel von 45° und Valenzbandspektren bei konstanter Photonenenergie

Die resonante Photoelektronenspektroskopie bietet noch einen weiteren Vorteil. Grundsätzlich ist der Verlauf und die Intensität des Valenzbandes abhängig von der zur Anregung verwendeten Photonenenergie. Bei Anregung im Bereich einer Absorptionskante werden im Allgemeinen starke Veränderungen im Valenzband beobachtet. Grund hierfür sind Resonanzeffekte, welche durch die Wechselwirkung zweier oder mehrerer Endzustände zustande kommen. Im Detail interferieren hierbei Kontinuumszustände mit diskreten Niveaus, welche wiederum den Gesamtphotoemissionswirkungsquerschnitt beeinflussen. Somit ergibt sich die Möglichkeit, durch Messung einzelner Valenzbänder vor, auf und hinter einer Absorptionskante, zu einer Identifikation des atomaren Charakters in den PES-Strukturen des Valenzbandes. Die Resonanzeffekte zeigenden PES - Peaks haben den gleichen atomaren Charakter wie das angeregte Rumpfniveau. Eine Bestimmung der partiellen Zustandsdichten ist somit mit Hilfe von ResPES möglich.

Wird die Photoemissionsintensität einer ausgewählten Struktur z.B. aus dem Valenzband gegen die Photonenenergie aufgetragen, so ergibt sich im Allgemeinen ein asymmetrisches Anregungsprofil, eine so genannte Fano-Resonanz [42]. Die Form, Intensität und Ausprägung solcher Profile ist sehr unterschiedlich und kann Aufschluss über den elementaren Charakter der Struktur, über deren chemische Bindung und über die Wechselwirkungen der beteiligten Zustände geben.

2.6 Resonante-Inelastische-Röntgenstreuung (RIXS)

Resonante Inelastische Röntgenstreuung, manchmal auch elektronische Raman-Streuung genannt, ist eine sogenannte „Photon-in“ - „Photon-out“ Methode. Resonant heisst dabei, dass die Anregungsenergie über ein Rumpfniveau gefahren wird. Dabei werden Elektronen aus dem Rumpfniveau in unbesetzte Zustände angeregt. Wie in Abschnitt 2.4 gezeigt, erfolgen daraufhin zwei konkurrierende Prozesse, welche das Loch im Rumpfniveau wieder auffüllen. Der in diesem Fall interessante ist die Emission von Photonen, Fluoreszenz. Dabei wird das Loch durch ein Elektron auf einer höher liegenden Schale oder dem Valenzband aufgefüllt und die dabei frei werdende Energie in Form von Photonen abgegeben. Dadurch ergeben sich einige Vorteile dieser Methode. Zum ersten ist sie aufgrund des „Photon-in“ - „Photon-out“ Prinzips gegen eine Aufladung der Probe unempfindlich. Zweitens ist die Methode volumenempfindlich, was es ermöglicht vergrabene Grenzschichten zu untersuchen. Viele Resonanz-Effekte wie element-, symmetrie- und bindungsselektive XES (engl. X-Ray Emission Spectroscopy) und XAS können mittels Fermis Goldener Regel (siehe Gleichung 2.10), welche die Absorption und Emission als zwei unabhängige Dipol-Übergänge beschreibt, erklärt werden. Für die Berechnung der XES-Intensität muss dabei nur das zweite Minuszeichen durch ein Pluszeichen ersetzt werden. Um jedoch einige experimentelle Beobachtungen erklären zu können, muss im Falle der RIXS der Anregungs- und Emission-Prozess als ein einziger quantenmechanischen Photonenstreuungsprozess betrachte werden. Es wird dabei vorausgesetzt, dass das System zwischen Anregung und Emission ungestört bleibt und es mehrere Zwischenzustände, die interferieren können, geben kann, welche den selben Endzustand haben. Durch diese Interferenz können Informationen übertragen werden, welche den Emissionsprozess beeinflussen. Zu diesen Informationen gehören z.B. die Parität in kugelsymmetrischen Molekülen oder der Kristall-Impuls in Festkörpern. Diese Informationen können im Modell des Zwischenzustandes mit einem einzigen lokalisiertem Loch im Rumpfniveau nicht übermittelt werden.

Aus diesem Grund muss die Streuung von Photonen mit Hilfe der Störungstheorie zweiter Ordnung beschrieben werden. Letzteres führt zum Kramers-Heisenberg-Formalismus [43]. Weisskopf und Wigner [44] modifizierten den Formalismus durch die Einführung eines Zwischenzustandes mit endlicher Lebensdauer und es ergibt sich schlussendlich für den resonanten Term im Kramers-Heisenberg-Formalismus folgender Zusammenhang:

$$I_{RIXS}(h\nu_{ein}, h\nu_{aus}) \propto \frac{\nu_{aus}}{\nu_{ein}} \sum_f \sum_m \frac{|\langle f | \vec{p} \cdot \vec{e}_{aus} | m \rangle \langle m | \vec{p} \cdot \vec{e}_{ein} | i \rangle|^2}{(E_m - E_i - h\nu_{ein})^2 + \Gamma_m^2/4} \delta(h\nu_{ein} - h\nu_{aus} - E_f + E_i) \quad (2.15)$$

2 Experimentelle Methoden

Dabei bezeichnen i , m und f jeweils den Anfangs-, Zwischen- und Endzustand. Summiert wird über alle Zwischen- und Endzustände, da der Anfangszustand immer das Rumpfniveau ist. Die δ -Funktion gilt dabei für die Energie des emittierten Photons, während die Anregungsenergie in den Grenzen von Γ_m des Zwischenzustandes verstimmt sein kann. Γ_m ist dabei das FWHM (engl. Full Width at Half Maximum) der Lorentz-Verbreiterung des Zwischenzustandes aufgrund seiner endlichen Lebensdauer γ_m und genügt der Heisenbergschen-Unschärfe-Relation $\gamma_m \cdot \Gamma_m \geq \hbar$. Der Übergang in den Zwischenzustand und in den Endzustand werden mittels Dipoloperator vermittelt. Daraus ergeben sich die gleichen Folgerungen wie für XAS. RIXS misst somit die lokale partielle Zustandsdichte (pDOS) im Leitungsband und zusätzlich die partielle Zustandsdichte (pDOS) im Valenzband. Letzteres ist möglich, da das Loch im Rumpfniveau nur von Elektronen des selben Atoms aufgefüllt werden kann. Dabei ist zu beachten, dass die Anregungen nur aus Orbitalen mit gerade Parität in Orbitale mit ungerader Parität oder umgekehrt erfolgen können und somit die Emissionen nur von ungerade nach gerade oder gerade nach ungerade erlaubt sind. Der Endzustand mit einem Loch im Valenzband ist der gleiche wie bei der PES, jedoch hat RIXS aufgrund des Zwischenzustandes die oben beschriebenen Vorteile (atomselektiv und selektiv für chemische Bindungen), während PES die totale Zustandsdichte tDOS misst.

Bei RIXS werden mehrere Emissionsspektren bei verschiedenen Anregungsenergien gemessen und zu einer zweidimensionalen Darstellung zusammengefügt. Somit ergibt sich ein Zugang zu den kompletten elektronischen Eigenschaften des Materials, soweit diese durch Fluoreszenz zugänglich sind. RIXS-Daten für CoPc an der C1s Kante sind in Abb. 2.5 gezeigt. Die Art der Darstellung ist im wesentlichen die gleiche wie die der ResPES Daten in Abschnitt 2.5 Abb. 2.4. Die Intensität wird mit Hilfe eines Farbcodes (blau = geringe Intensität; rot = hohe Intensität) dargestellt, wobei weiße Stellen Intensitäten

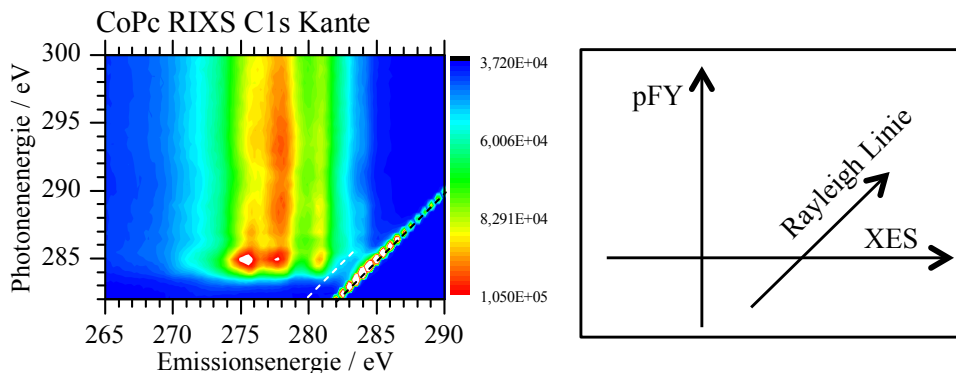


Abbildung 2.5: (a) RIXS-Daten von CoPc, Rayleigh-Linie (schwarz gestrichelt), HOMO-LUMO Raman-Verlust (weiß gestrichelt) (b) Schematische Darstellung der aus den Daten herausnehmbaren Schnitte. XES-Spektren verlaufen entlang konstanter Photonenenergie, pFY Spektren entlang konstanter Emissionsenergie

größer der cut-off Intensität bedeuten. Im Gegensatz zu den ResPES Daten wird bei den RIXS-Daten an der x-Achse die Emissionsenergie aufgetragen und an der y-Achse die Photonenenergie. Es sind deutlich die einzelnen besetzten Molekülorbitale zu erkennen. Zusätzlich existiert ein Intensitätsverlauf unter 45° , die Rayleigh-Linie genannt wird. Sie ist ein Ergebnis der Rayleigh-Streuung, welche aus der elastischen Streuung elektromagnetischer Wellen an Teilchen, deren Durchmesser klein im Vergleich zur Wellenlänge λ ist, resultiert. Parallel zur Rayleigh-Linie ist eine weitere weiß gestrichelte Linie eingezeichnet. Letztere ist ein Raman-Verlust, welcher ein Resultat inelastischer Streuung ist. In diesem speziellen Fall der Übergang aus dem HOMO (engl. Highest Occupied Molecular Orbital) in das LUMO (engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Raman-Verschiebung wird ein konstanter Energieverlust über einen weitreichenden Bereich der Anregungsenergie genannt. Kurz vor der Absorptionskante ist dieser Verlust charakteristisch für RIXS. Er ist eine direkte Folge der Lorentz-Verbreiterung des Zwischenzustandes und der δ -Funktion in Gl. 2.15. Die Lebensdauer des Zwischenzustandes erlaubt Anregungen in sogenannte „virtuelle“ Zustände. Das emittierte Photon muss aufgrund der Energieerhaltung diese Unterschiede ausgleichen und es kann somit im Rahmen der Heisenbergschen-Unschärfe-Relation dazu kommen, dass sich z.B. der Anregungsprozess kleine Mengen an Energie beim Emissionsprozess „leiht“ oder anders herum. Resultat ist eine Verschiebung des Emissionsspektrums. In dem Bereich der Anregungsenergie wo dieser Prozess resonant ist, verschiebt die Emissionsenergie parallel mit der Anregungsenergie mit einer konstanten Energiedifferenz, welche im gezeigten Beispiel der HOMO-LUMO Differenz entspricht.

2.7 Spektroskopische Ellipsometrie (VASE)

Die spektroskopische Ellipsometrie ist ein Messverfahren in der Oberflächenphysik, mit dem die dielektrischen Eigenschaften eines Materials und gegebenenfalls die Schichtdicke bestimmt werden können. Ellipsometrie kann in Reflexions- oder Transmissionsgeometrie gemessen werden, wobei bei beiden Methoden die Änderung des Polarisationszustandes des einfallenden Lichtstrahls bestimmt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Experimente in Reflexion durchgeführt. Ausgangspunkt der Ellipsometriemessungen ist eine polarisierte Lichtquelle. Dabei gibt es drei Arten von Polarisation, linear, zirkular und elliptisch. Linear polarisiertes Licht kann als Superposition von zwei senkrecht aufeinander stehenden Wellen ohne Phasenverschiebung verstanden werden. Zirkular polarisiertes Licht hingegen hat eine Phasenverschiebung von 90° . Bei allen anderen Werten für die Phasenverschiebung ergibt sich elliptisch polarisiertes Licht. Nach der Reflexion an dem Material besitzt der Lichtstrahl in der Regel eine elliptische Polarisation, was auch zu dem Namen Ellipsometrie geführt hat. Die quantitative Beschreibung der Reflexion und

2 Experimentelle Methoden

Transmission an einer Grenzfläche wird durch die Fresnel-Gleichung beschrieben. Eine Darstellung für den in der Praxis häufig auftretenden Spezialfall ähnlicher oder gleicher magnetischer Permeabilität (μ_r) sind in Gl. 2.16 für den senkrechten und in Gl. 2.17 für den parallelen Anteil gezeigt. Dabei bezeichnet r_s und r_p die senkrechte bzw. parallele Komponente des reflektierten Lichtstrahls und t_s bzw. t_p die beiden Komponenten des transmittierten Lichtstrahls. Sie sind gleichbedeutend mit dem Amplitudenverhältnis zwischen einfallendem und reflektiertem bzw. transmittiertem Strahl. Weiterhin gehen die Brechungsindizes (n_1, n_2) der beiden Medien und der Einfalls- bzw. Ausfallswinkel (α, β) ein.

$$r_s = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0e}} \right)_s = \frac{n_1 \cos \alpha - n_2 \cos \beta}{n_1 \cos \alpha + n_2 \cos \beta} \quad t_s = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0e}} \right)_s = \frac{2n_1 \cos \alpha}{n_1 \cos \alpha + n_2 \cos \beta} \quad (2.16)$$

$$r_p = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0e}} \right)_p = \frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_1 \cos \beta + n_2 \cos \alpha} \quad t_p = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0e}} \right)_p = \frac{2n_1 \cos \alpha}{n_1 \cos \beta + n_2 \cos \alpha} \quad (2.17)$$

Letztere Gleichungen gelten nur für eine Grenzfläche, z.B. Luft / Material. Bei einer aus mehreren Grenzflächen bestehenden Probe kommt es an jeder Grenzfläche zur Reflexion und Transmission. Durch die dadurch entstehende Überlagerung der einzelnen Wellen kommt es zur Interferenz, welche von der relativen Phase der einzelnen Wellen abhängt. Aus diesem Grund ist es wichtig den genauen Strahlengang durch das Schichtsystem zu kennen, um den gesamten reflektierten oder transmittierten Lichtstrahl zu ermitteln. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Proben bestanden jeweils aus einem Silicium-Substrat mit 100 nm SiO₂, auf welchem die zu untersuchenden Substanzen abgeschieden wurden. Die 100 nm SiO₂ wurden verwendet, um eine Reflexion des einfallenden Strahls an der Silicium-Rückseite zu vermeiden.

Ebenfalls ist eine Verknüpfung der Amplituden mit den jeweiligen Koeffizienten mit Hilfe der Jones-Matrix möglich. In Gl. 2.18 ist dies für die Reflexionskoeffizienten gezeigt. Die Nullen in den nichtdiagonalen Elementen der Matrix treffen nur für optische isotrope Materialien zu. Im Falle von anisotropen Materialien sind die Elemente von Null verschieden, was gleichbedeutend ist mit einer Kopplung zwischen dem senkrechten und parallelen Anteil des Lichtstrahls.

$$\begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}^{aus} = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}^{ein} \quad (2.18)$$

Bei der Ellipsometrie wird die Änderung des Polarisationszustandes gemessen. Letztere wird durch das komplexe Verhältnis ρ der beiden Reflektionskoeffizienten r_s und r_p in Gl. 2.18 dargestellt, wobei jeder Koeffizient den oben genannten Gleichungen (Gl.2.16, 2.17) genügt.

Ferner ist es möglich ρ durch die beiden ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ auszudrücken. Dabei entspricht $\tan \Psi$ dem Betrag von ρ und Δ der Änderung der Phasendif-

ferenz zwischen senkrecht und parallel polarisierter Welle. Die Beziehung ist in Gl. 2.19 gezeigt.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (2.19)$$

Letztere Gleichung wird auch Fundamentalgleichung der Ellipsometrie genannt. Es sind daran schon die Vorteile gegenüber der reinen Reflexionsmessung zu erkennen. Zum einen werden nur Intensitätsverhältnisse im Gegenteil zu absoluten Intensitäten gemessen. Dadurch werden keine Referenzmessungen benötigt. Daraus ergibt sich der zweite Vorteil der geringen Anfälligkeit gegenüber Intensitätsschwankungen. Des Weiteren ist Ellipsometrie sehr sensitiv, zerstörungsfrei und sehr genau aufgrund der nicht benötigten Referenzmessung.

Bei der spektroskopischen Ellipsometrie werden im Gegensatz zur Einwellenlängenellipsometrie die beiden Parameter Ψ und Δ über den gewünschten Energiebereich gemessen. In der vorliegenden Arbeit erstreckt sich dieser Bereich von 0,7 eV bis 6,5 eV. Für die Auswertung wird ein mathematisches Modell erstellt, welches die optischen Konstanten und Schichtdicken enthält. Zusätzlich ist es möglich die Rauigkeit der Probe mit in das Modell einfließen zu lassen. Da die optischen Konstanten meist nicht vorhanden sind, werden sie durch eine parametrische Funktion angenähert. Nach einer Datenauswertung mittels Computer ergibt sich der Realteil und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex (Gl. 2.20).

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\epsilon} \quad (2.20)$$

Der komplexe Brechungsindex ist ebenfalls mit der komplexen dielektrischen Funktion verknüpft. Aufgrund dieser Verknüpfung lässt sich analog zur EELS der Imaginärteil der dielektrischen Funktion darstellen. Es ergibt sich daraus, dass in der Ellipsometrie genauso wie in der EELS eine kombinierte Zustandsdichte (engl. Joined density of states, kurz jDOS) gemessen wird. Es gelten die gleichen Bedingungen wie schon in Kapitel 2.2 dargestellt. Experimentell sind also ähnlich Ergebnisse zwischen Ellipsometrie und EELS zu erwarten. Der einzige Unterschied zur EELS besteht darin, dass bei der Ellipsometrie nur optische Übergänge mit $k = 0$ angeregt werden können. Dadurch könnte sich ein Unterschied in den jeweiligen Spektren ergeben.

Bei den Messungen und Auswertungen muss ebenfalls die Struktur der zu untersuchenden Probe berücksichtigt werden. So gibt es Unterschiede in der Auswertung für isotrope und anisotrope Systeme. Besitzt die untersuchte Probe z.B. eine uniaxiale Anisotropie, so benötigt man bei der Datenauswertung jeweils eine *in-plane* (ip) und eine *out-of-plane* (oop) Komponente. Dabei bezeichnet *in-plane* parallel zur Probenoberfläche und *out-of-plane* senkrecht zu selbiger. Bei uniaxialer Anisotropie kann der dielektrische Tensor nicht mehr als Skalar aufgefasst werden, sondern er enthält drei Komponenten auf der Diagonalen, wobei $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{xy}$ und $\epsilon_{33} = \epsilon_z$ ist. Da aufgrund der Anisotropie zusätzliche Parameter benötigt werden, ist es möglich zwei Proben mit

identischen optischen Eigenschaften, aber unterschiedlicher Schichtdicke zu kombinieren ([45]). Dabei verbessert sich das Ergebnis, wenn die Schichtdicken relativ unterschiedlich sind. Diese Form der Datenauswertung funktioniert aber nur, wenn gleichzeitig zur uniaxialen Anisotropie geordnete Schichten vorliegen. Bei optisch isotropen Systemen spielt die Ordnung keine Rolle, während sich bei uniaxial anisotropen Systemen durch eine ungeordnete Struktur in den Schichten die Anisotropie wieder aufhebt und in den Messungen heraus mittelt. Die Besonderheit bei uniaxial anisotropen Systemen kommt im Rahmen der Messungen an CoPc (Kapitel 5.1.1.4) zum tragen.

3 Materialien

Im nachfolgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien, welche sich in zwei Klassen einteilen lassen, vorgestellt. Die erste Klasse umfasst dabei die organischen Systeme mit den Materialien Cobalt-Phthalocyanin und Fulleren. In der zweiten Klasse sind die Oxide mit den Materialien Hafniumoxid, Aluminiumoxid, Indiumoxid und Galliumoxid zusammengefasst. Der Fokus in diesem Kapitel liegt auf der elektronischen Struktur im speziellen den partiellen Zustandsdichten (pDOS) der einzelnen Systeme. Dabei werden zuerst die organischen System und anschließend die Oxide beschrieben.

3.1 Organische Systeme

Die organischen Systeme umfassen mit wenigen Ausnahmen alle Verbindungen, die der Kohlenstoff mit sich selbst oder anderen Elementen eingeht. Die große Vielfalt an organischen Systemen entsteht dadurch, dass Kohlenstoff in drei unterschiedlichen Hybridisierungen auftreten kann. Die Hybridorbitale entstehen durch die Überlagerung der Wellenfunktionen der C2s und C2p Orbitale. Dabei kann es zu den drei unterschiedlichen Hybridorbitalen sp , sp^2 und sp^3 kommen [46]. In der sp^3 -Konfiguration (Diamant) entsteht eine tetragonale Struktur und der Kohlenstoff besitzt vier σ -Bindungen zu seinen Nachbaratomen. Die dreifach koordinierte sp^2 -Konfiguration (Graphit) zeichnet sich durch eine planare Struktur aus. Dabei entstehen drei σ -Bindungen die in einer Ebene liegen, und eine π -Bindung, die senkrecht zur σ -Ebene steht. Die π -Bindung ist schwächer als die σ -Bindung und die π -Elektronen sind über das ganze Molekül delokalisiert. Die sp -Konfiguration (Ethin) zeichnet sich durch zwei σ -Bindungen entlang der x-Achse und zwei π -Bindungen, die jeweils senkrecht in y- und z-Richtung dazu angeordnet sind, aus. Eine Darstellung der einzelnen Hybridorbitale ist in Abb. 3.1 zu sehen.

Alle in dieser Arbeit betrachteten organischen System sind sp^2 hybridisiert. Damit ergibt sich die im folgenden betrachtete elektronische Struktur. Wenn zwei sp^2 hybridisierte Kohlenstoffatome eine Bindung eingehen, entstehen die oben genannten σ - und π -Orbitale. Dabei bilden jeweils die drei sp^2 -Orbitale drei σ -Bindungen und die beiden p_z -Orbitale eine π -Bindung. Neben den bindenden Orbitalen entstehen auch nichtbindende Orbitale. Eine Darstellung dieses Zusammenhanges ist in Abb. 3.2 gezeigt. Die bindenden Orbitale

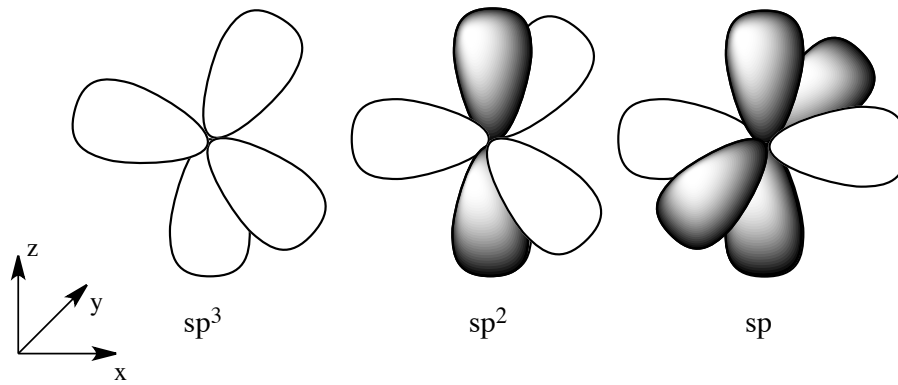


Abbildung 3.1: sp^3 -, sp^2 - und sp -Hybridorbitale in Kohlenstoff Verbindungen. σ -Orbitale in weiß und π -Orbitale in grau dargestellt.

bilden dabei die besetzten Zustände und die nicht bindenden die unbesetzten Zustände. Der oben genannte Unterschied in der Bindungsstärke zwischen σ -und π -Bindung ist ebenfalls zu erkennen. Der energetische Abstand zwischen dem bindenden und nichtbindenden σ -Orbital ist größer als jener zwischen den beiden entsprechenden π -Orbitalen. Die letztgenannte Energiedifferenz bestimmt die Größe der Energielücke in sp^2 hybrid-

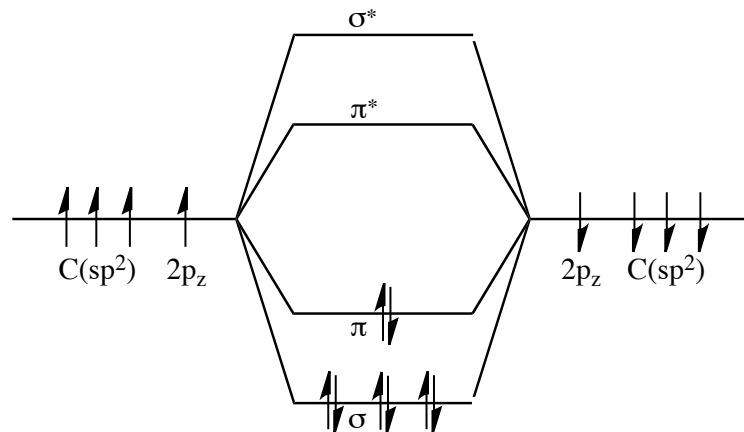


Abbildung 3.2: Bindende (π , σ) und nichtbindende (π^* , σ^*) Molekülorbitale im sp^2 gebundenen Kohlenstoff

sierten Kohlenstoffsystemen und wird im allgemeinen HOMO-LUMO-Lücke genannt. In anorganischen Systemen entspricht die HOMO-LUMO-Lücke der Bandlücke.

Im folgenden werden die in dieser Arbeit behandelten organischen Systeme näher beschrieben. Dabei wird zuerst Cobalt-Phthalocyanin (CoPc) und anschließend Fulleren (C_{60}) betrachtet.

3.1.1 Cobalt-Phthalocyanine (CoPc)

Cobalt-Phthalocyanin ist eine planare metallorganische Komplexverbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Cobalt ($C_{32}H_{16}N_8Co$) und besteht aus vier Isoindolenineinheiten, die in 1,3-Stellung über Azabrücken cyclisch verknüpft sind. Im Gegensatz zu Porphyrinen sind Phthalocyanine rein synthetische Produkte und kommen nicht in der Natur vor. Die Strukturformel von CoPc ist in Abb. 3.3 gezeigt. Die einzigartigen halbleitenden Eigenschaften und die Möglichkeit der Änderung der Leitfähigkeit unter Gaseinfluss macht die Gruppe der Phthalocyanine (im besonderen CoPc) für die Optoelektronik [22], Photovoltaik [47] und als Gas- und Strahlungssensor [48] interessant. CoPc wird ebenfalls als Katalysator und für medizinische Anwendungen [49, 50] eingesetzt. Cobalt-

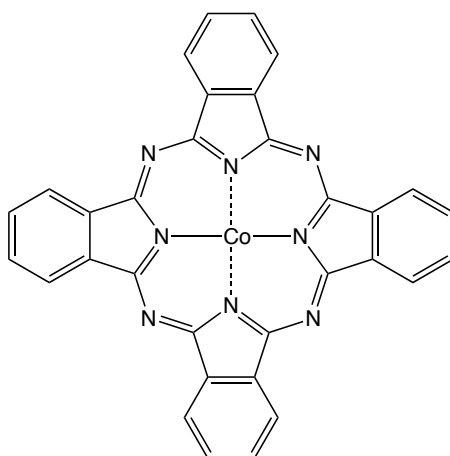


Abbildung 3.3: Strukturformel von CoPc

Phthalocyanin existiert hauptsächlich in zwei Phasen, der α - und der β -Phase. Kommerziell erhältlich ist meistens die β -Phase, welche sich aber durch Verdampfen im Vakuum und Abscheiden auf ein Substrat in die α -Phase umwandelt. Eine Umwandlung zurück in die β -Phase kann durch Heizen des Materials über einen längeren Zeitraum im Vakuum erfolgen. Eine Zusammenfassung der kristallographischen Parameter, der Bindungslängen sowie der Anordnung in den beiden Phasen ist in Ballirano et al. [24] zu finden. CoPc weist eine dunkelblaue bis violette Farbe auf, welche eine Folge des ausgedehnten konjugierten π -Elektronensystems ist. Im Gegensatz zu H_2Pc oder Li_2Pc welche eine D_{2h} -Symmetrie besitzen, weist CoPc per se eine D_{4h} -Symmetrie auf. Dabei ist das Co-Atom durch zwei dem Zentrum zugewandten Stickstoffatome gebunden und wird durch die beiden anderen Stickstoffatome komplexiert.

Für das Absorptionsverhalten von CoPc sind im wesentlichen $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge, wobei n-Orbitale nichtbindende Orbitale sind, zuständig. Die einzelnen Übergänge werden in Analogie zu den Absorptionsbanden in den Porphyrinen als Q-, B-, N-Bänder bezeichnet. Eine Darstellung der einzelnen Übergänge und der beteiligten Molekülorbitale

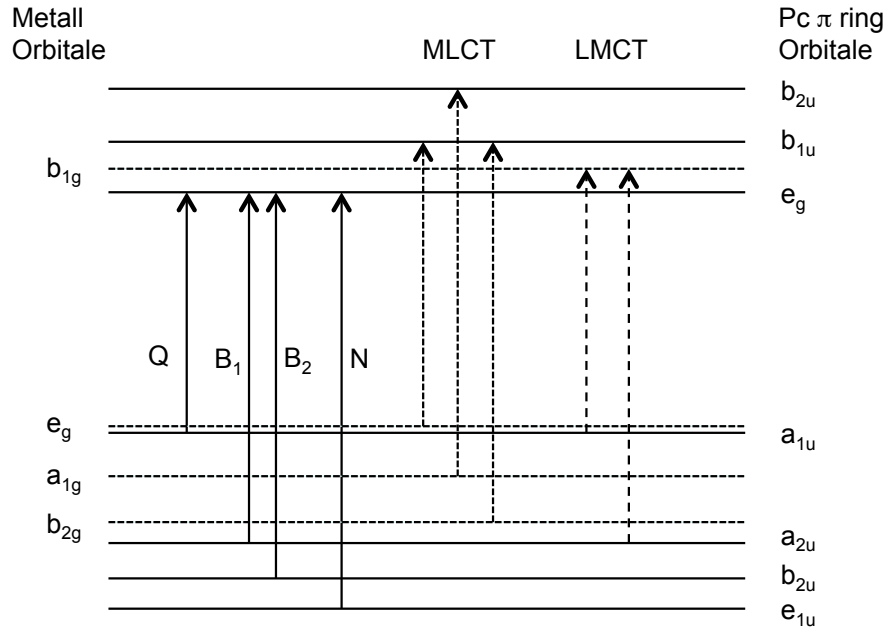


Abbildung 3.4: Energielevelschema in CoPc mit den einzelnen elektronischen Übergängen. Zusätzliche Metall-Ligand-Chargetransfer (MLCT) und Ligand-Metall-Chargetransfer (LMCT) Übergänge sind gestrichelt gekennzeichnet. Die Bezeichnung der Metallorbitale entspricht der Kristallfeldaufspaltung in D_{4h} -Symmetrie

in Anlehnung an Liao & Schreiner [51] ist in Abb. 3.4 zu sehen. Das Q-Band beschreibt dabei die $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregung vom HOMO in das LUMO und liegt bei Phthalocyaninen typischerweise in der Größenordnung von 1,8 eV. Es variiert leicht mit der Änderung des Zentralatoms. Das Q-Band zeigt eine Aufspaltung in zwei Teilbänder, welche vergleichbar mit der Aufspaltung des B-Bandes in den Porphyrinen ist. Diese Aufspaltung wird auch Davydov-Splitting genannt und ist eine Folge der Dimerisierung von Phthalocyaninmolekülen im Kristallverbund. Dodsworth et al. beschreibt diesen Effekt ebenfalls für H_2Pc [52]. Die zweite mögliche Anregung ist das B-Band (Soret-Band), welches eine Aufspaltung in zwei einzelne Bänder (B_1 und B_2) zeigt. Die Übergangsenergien liegen zwischen 3,8 eV und 4,2 eV. Das Soret-Band ist die Folge der Anregungen aus dem HOMO-1 (a_{2u}) und HOMO-2 (b_{2u}) in das LUMO. Das N-Band wiederum beschreibt die dritte Absorptionsbande in den Phthalocyaninen. Sie erfolgt aufgrund der Anregung vom e_{1u} ins LUMO. Die Anregungsenergie beträgt etwa 5,8 eV.

Zusätzlich sind in Abb. 3.4 sogenannte Chargetransfer (CT) Anregungen gezeigt. Es gibt im Falle der Metall-Phthalocyanine zwei verschiedene Typen solcher Anregungen. Zum ersten sind das Metall-Ligand-Chargetransferübergänge, bei denen ein Elektron aus den Metall 3d-Niveaus in das π -Elektronensystem des Phthalocyanins angeregt wird. Der zweite Fall sind Ligand-Metall-Chargetransferübergänge. Dabei wird ein Elektron aus dem π -System in ein Metall 3d-Niveau angeregt. Die Energiedifferenzen für den

Metall-Ligand-Chargetransfer-Übergang (MLCT) sind in der Regel größer als der HOMO-LUMO-Übergang und beeinflussen somit nicht die Größe der HOMO-LUMO-Lücke. Beim Ligand-Metall-Chargetransfer-Übergang (LMCT) kann es bei einigen Metall-Phthalocyaninen dazu kommen, dass diese mit dem Q-Band zusammen fallen. Im allgemeinen sind die Chargetransfer-Übergänge als schwache Anregungen zwischen Q-Band und B-Band in den Spektren zu finden [53].

Die im vorhinein beschriebene elektronische Struktur und die dargestellten Übergänge lassen erkennen, dass die optischen und elektronischen Eigenschaften der Phthalocyanine hauptsächlich vom π -Elektronensystem und nur wenig vom Zentralatom bestimmt werden. Das Zentralatom (Co, Zn, Mg, usw.) hingegen beeinflusst z.B. die magnetischen und elektrischen Eigenschaften des MPc (Metall-Phthalocyanin).

3.1.2 Fulleren (C_{60})

Fulleren oder auch Buckminster Fulleren, in Anlehnung an der Architekten Richard Buckminster Fuller, wurde 1985 von Kroto & Smalley [54] entdeckt. Damals waren nur Diamant und Graphit als Strukturen des Kohlenstoffs bekannt. Fulleren und ihre Derivate werden in vielen Anwendungsgebieten untersucht. Dazu zählen die Photovoltaik [55], Ultra-low-k Material in der Halbleiterindustrie [56], Dünnschicht-Transistoren [57] und ebenfalls in der Medizin [58] findet Fulleren Anwendung. C_{60} besteht aus 60 Kohlenstoffatomen, die in 12 Fünfecken und 20 Sechsecken angeordnet sind und ein abgestumpftes Ikosaeder bilden. Damit besitzt Fulleren eine I_h -Symmetrie. Die Analogie zur Form eines Fußballs hat C_{60} auch den Namen Fußballmolekül eingebracht. In Abb. 3.5 ist die Strukturformel von C_{60} gezeigt.

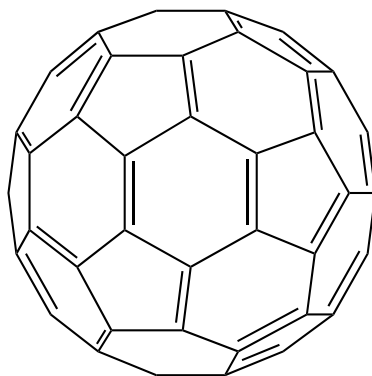


Abbildung 3.5: Strukturformel von C_{60}

Im Fulleren sind alle Kohlenstoffatome annähernd sp^2 -hybridisiert, wodurch sich 30 π - und 90 σ -Bindungen ergeben. Die daraus resultierenden 60 π -Elektronen bilden ein über das ganze Molekül ausgedehntes π -Elektronensystem. Zur Berechnung der elektronischen Struktur, gibt es zwei verschiedene Ansätze.

Der erste Ansatz geht vom Molekülcharakter des C_{60} aus und benutzt zur Berechnung der energetischen Lage der einzelnen Molekülorbitale z.B. die Hückel-Methode (berücksichtigt nur π -Elektronen), extended Hückel-Methode (berücksichtigt π - und σ -Elektronen) oder andere Ansätze, die mit Hilfe von LMTO (engl. Linear muffin-tin orbitals method) oder LCAO (engl. Linear combination of atomic orbitals) funktionieren. Ergebnisse dazu finden sich in Haddon et al. [1], Weaver et al. [2] oder Satpathy [59]. Abb. 3.6 zeigt die elektronische Struktur von einem C_{60} -Molekül berechnet nach der Molekülorbitaltheorie, wobei nur die 60 π -Elektronen berücksichtigt sind. Die Entartung der einzelnen besetz-

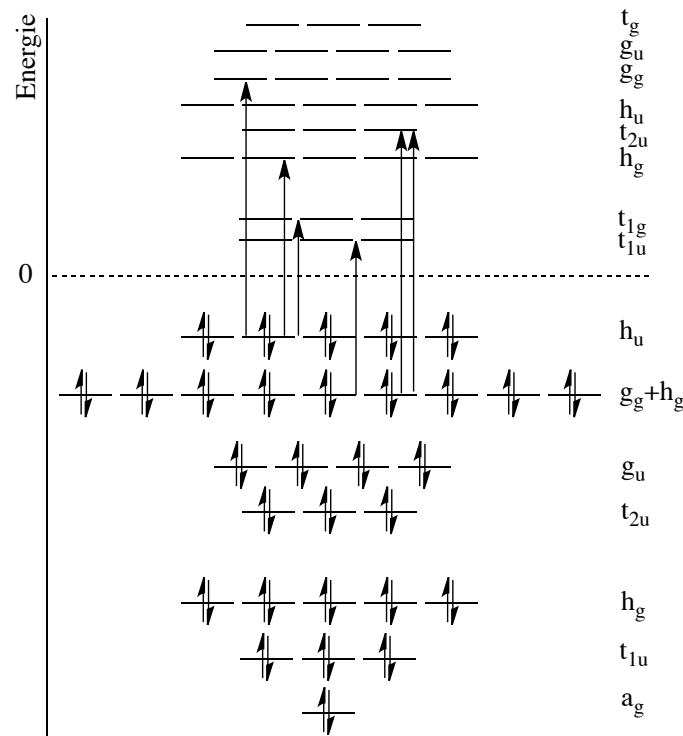


Abbildung 3.6: Molekülorbitalschema für C_{60} (nur π -Elektronen berücksichtigt) nach der Hückel-Methode [1]. Außerdem sind die ersten sechs optisch erlaubten Übergänge in Anlehnung an Saito & Oshiyama [5] dargestellt.

ten und unbesetzten Molekülorbitale ist dabei gut zu erkennen. So ist z.B. das HOMO (h_u) fünffach und das LUMO (t_{1u}) dreifach entartet. Ebenfalls zu erkennen ist, dass der direkte HOMO-LUMO-Übergang optisch verboten ist, da beide Orbitale eine ungerade Symmetrie aufweisen. In Abb. 3.6 sind in Anlehnung an Saito & Oshiyama [5] die ersten sechs optisch erlaubten Übergänge eingezeichnet, wobei der erste optisch erlaubte HOMO-LUMO Übergang jener von h_u nach t_{1g} ist. Wie von Ching et al. [6] gezeigt ist es ebenso möglich mit Hilfe der LCAO Methode in der LDA (local density approximation) eine Bandstruktur von C_{60} zu berechnen. Die Autoren zeigen, dass es fünf Übergänge bis zu einer Anregungsenergie von 7 eV, welche gut mit den vorher genannten übereinstimmen, gibt.

Die zweite Methode zur Berechnung der elektronischen Struktur ist die Dichte-Funktional-Theorie (DFT). Saito & Oshiyama [5] zeigen, dass diese Methode sowohl für ein einzelnes Molekül, als auch für einen Kristall aus C_{60} -Molekülen ähnliche Ergebnisse liefert. Für das Molekül ergeben sich ebenfalls die entarteten Energieniveaus, wohingegen sich diese im Kristallverbund aufspalten und die berechnete Bandstruktur in guter Übereinstimmung mit der von Ching et al. [60] ist. Die Energien der einzelnen Niveaus im Molekül stimmen ebenfalls gut mit den Energielage der Bänder im Festkörper überein. Die Übereinstimmung kommt daher, dass die einzelnen C_{60} -Atome, wenn sie zu einem Festkörper kristallisieren, nur schwach über van-der-Waals-Kräfte gebunden sind und es zu keiner chemischen Bindung zwischen den einzelnen Molekülen kommt [5]. Eine gute Übersicht über Fullerene findet sich in Dresselhaus et al. [61] und Dresselhaus & Dresselhaus [62].

3.2 Metalloxide

Als Metalloxide werden Metall-Sauerstoffverbindungen bezeichnet, in denen Sauerstoff die Oxidationszahl -2 besitzt. Metalloxide besitzen vielfältigen Eigenschaften, einschließlich Ferromagnetismus, Transparenz, Leitfähigkeit, Magnetismus und halbleitende Eigenschaften. Dadurch kommen Metalloxide in den unterschiedlichsten Bereichen wie Halbleiterindustrie, Photovoltaik, optische Bauelemente und vielen anderen vor [25, 26]. Zur Veranschaulichung der Entstehung der Bandlücke in Metalloxiden soll hier als klassisches Beispiel MgO dienen. MgO ist eine fast reine ionische Verbindung. In Abb. 3.7 ist die Entwicklung der Bandlücke, welche die Energielücke zwischen Valenzband und Leitungsband darstellt, vom Übergang der freien Ionen hin zum Ionenkristall, unter Einbeziehung zusätzlicher Faktoren gezeigt. In MgO wird das Valenzband aus O2p- und das Leitungsband fast ausschließlich aus Mg3s-Zuständen gebildet. Unter Einbeziehung des Madelungterms kommt es zur Absenkung der Bindungsenergie der O2p-Zustände und zur Anhebung der Mg3s-Zustände. Da beide Ionen nicht als Punktladungen angesehen werden, müssen ebenfalls die Polarisierungseffekte mit in Betracht gezogen werden. Polarisation beschreibt die Reorganisation der Elektronendichte aufgrund eines fehlenden oder zusätzlichen Elektrons. Dadurch kommt es zur Verringerung der Bindungsenergie der O2p-Zustände und zu einer Erhöhung der Bindungsenergie für die Mg3s-Zustände. Schlussendlich ist noch die

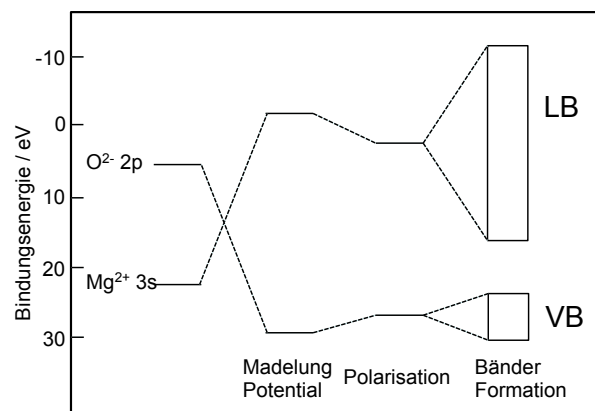


Abbildung 3.7: Energie der Bandlücke in MgO unter Einbeziehung des Madelung Potentials, Polarisation und Bandbreite (Ref. [26]).

Überlagerung der einzelnen atomaren Orbitale zu Bändern zu berücksichtigen. Dadurch kommt es zu einer nochmaligen Verkleinerung der Bandlücke, welche bei MgO 7,8 eV beträgt [63].

In erster Näherung kann die Größe der Energielücke auch mit Formel 3.1 beschrieben werden, wobei C das Coulombintegral, A das Austauschintegral und S das Überlappintegral darstellen.

$$\Delta E = \frac{C \pm A}{1 \pm S} \quad (3.1)$$

Diese Näherung stammt aus dem LCAO-(Linear-combination of atomic orbitals) Ansatz. Anhand der Größe der Bandlücke ist es möglich die Oxide in drei Gruppen einzuteilen, als erstes die metallischen Oxide, wie z.B. RuO_2 , als zweites die halbleitenden Oxide wie z.B. TiO_2 und als letztes die isolierenden Oxide wie z.B. Al_2O_3 . Die Grenze zwischen Isolator und Halbleiter liegt dabei bei einem Wert von etwa 5 eV für die Bandlücke.

Nun ist MgO ein Prototyp für ionische Oxide, aber die meisten Oxide sind nicht rein ionischer Natur. Sie besitzen einen gewissen kovalenten Anteil in ihrer Bindung. Der kovalente Anteil hängt von der Position im Periodensystem, sowie dem Oxidationszustand und der Koordinationszahl des Metallatoms ab. In erster Näherung kann der kovalenten Anteil durch die Differenz der Elektronegativitäten zwischen dem Metallatom und Sauerstoff bestimmt werden, wobei die Differenz mit zunehmenden Anteil kovalenter Bindung sinkt. Die Werte für die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Oxide sind 2,27 für HfO_2 , 2,03 für Al_2O_3 , 2,01 für In_2O_3 und 1,68 für Ga_2O_3 . Es ist erkennbar, dass HfO_2 damit den wenigsten und Ga_2O_3 den meisten kovalenten Anteil in der Bindung aufweist.

Als Alternative zu den Elektronegativitäten ist es ebenfalls möglich die Energie der Valenzorbitale der freien Ionen heran zu ziehen, welche in der NIST-Datenbank zu finden sind [64]. Eine Übersicht über die Werte ist in Abb. 3.8 zu sehen. Der kovalente Anteil einer

| | a | b | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | Li | Be | | | B | C | N | O | F |
| 2s | -2,9 | 5,6 | | | -9,4 | -13,6 | -18,4 | -23,7 | -29,6 |
| 2p | -- | -- | | | -3,7 | -5,4 | -7,2 | -9,2 | -11,3 |
| | Na | Mg | | | Al | Si | P | S | Cl |
| 3s | -2,8 | -4,8 | | | -7,8 | -10,9 | -14 | -17,3 | -20,7 |
| 3p | -- | -- | | | -2,8 | -4,2 | -5,6 | -7,1 | -8,7 |
| | K | Ca | Sc | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br |
| 4s | -2,4 | -3,9 | -4,3 | -6,2 | -9,2 | -11,9 | -14,7 | -17,4 | -20,3 |
| 4p | -- | -- | -- | -- | -2,7 | -4 | -5,3 | -6,7 | -8 |
| | Rb | Sr | Y | Cd | In | Sn | Sb | Te | I |
| 5s | -2,4 | -3,6 | -4,2 | -5,9 | -8,5 | -10,8 | -13 | -15,3 | -17,6 |
| 5p | -- | -- | -- | -- | -2,7 | -3,9 | -5 | -6,1 | -7,2 |
| | Cs | Ba | La | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At |
| 6s | -2,2 | -3,3 | -3,8 | -7,1 | -9,8 | -12,3 | -14,7 | -17,1 | -19,6 |
| 6p | -- | -- | -- | -- | -2,6 | -3,7 | -4,8 | -5,8 | -6,8 |

Abbildung 3.8: Orbital-Energien für die Valenzorbitale der freien Ionen in eV (Ref. [26])

Bindung steigt, wenn die Orbitale der benachbarten Atome genügend energetischen und räumlichen Überlapp haben. Anhand dieser Werte ist erkennbar, dass die O2s-Orbitale tiefer als alle Metall-Valenzorbitale gebunden sind. Dass heisst nicht, dass es unmöglich ist einen Überlapp zwischen diesen Orbitalen herzustellen, es aber bevorzugt zur Interaktion mit den O2p-Orbitalen kommen wird, wie es auch zu erwarten war. Des weiteren ist erkennbar, dass die Energie der s-Orbitale der Alkali (z.B. Li, Na, K (a) in Abb. 3.8) und Erd-Alkali (z.B. Mg, Ca, Ba (b) in Abb. 3.8) Metalle, sowie der Selten-Erden (Sc, Y, La (c) in Abb. 3.8) Metalle relativ hoch ist, und somit der Überlapp mit den O2p-Orbitalen

relativ gering ist. Als Folge bilden diese Metalle bevorzugt ionische Bindungen mit Sauerstoff. Die anderen Metalle, z.B. Al, In, Ga ((d) in Abb. 3.8) haben einen relativ guten energetischen Überlapp ihrer s-Orbitale mit den O2p-Orbitalen und haben somit einen größeren kovalenten Anteil in ihren Bindungen mit Sauerstoff. Somit ist zu erwarten, dass es zu einer Hybridisierung zwischen den O2p- und Metall s-Zuständen kommt. Die Folge daraus ist, dass das Valenzband vorrangig O2p-Charakter hat mit geringen Beimischungen von Metall s-Zuständen und das Leitungsband hauptsächlich aus Metall s-Zuständen mit geringen Teilen O2p gebildet wird. Die einzige Ausnahme im Rahmen dieser Arbeit ist HfO₂ als Übergangsmetalloxid. Dort wird das Leitungsband aus den Hf5d Zuständen mit Beimischungen von O2p gebildet.

Im folgenden wird näher auf die einzelnen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metalloxide eingegangen. Dabei wird als erstes HfO₂, anschließend Al₂O₃, gefolgt von In₂O₃ und Ga₂O₃ näher beschrieben.

3.2.1 Hafniumoxid (HfO₂)

Hafniumoxid (HfO₂) wird in der Halbleiterindustrie aufgrund seiner hohen dielektrischen Konstanten ($k=16-45$) [28, 65, 66] als Gateoxid und damit als Ersatz für SiO₂ ($k=3,9$) benutzt. Hafniumoxid existiert in den drei Phasen kubisch, tetragonal und monoklinisch, wobei nur die monoklinische Phase bei Raumtemperatur stabil ist. Die anderen beiden Phasen hingegen sind nur bei hohen Temperaturen stabil, können aber durch Metalloxide wie Y₂O₃, CaO oder MgO stabilisiert werden [67]. Die im folgenden genannten Gitterparameter sind experimentelle Werte, entnommen aus Wang et al. [68] und aus Adam & Rogers [69], welche auch von Jiang et al. [18] im Rahmen der theoretischen Berechnungen benutzt wurden. Die kubische Struktur von HfO₂ (Abb. 3.9(a)) ist die einfachste der drei Strukturen (Raumgruppe Fm $\bar{3}$ m) und liegt erst bei Temperaturen über 2800 K vor. Hierbei sind alle Hafniumatome achtfach koordiniert und bilden ein fcc (face-centered cubic) Gitter, wohingegen alle Sauerstoffatome vierfach koordiniert sind und auf allen tetraedrischen Plätzen sitzen. Daraus ergibt sich, dass die primitive Einheitszelle mit der Gitterkonstante $a=5,08$ Å nur aus einer HfO₂ Formeleinheit besteht. Die tetragonale Struktur (Abb. 3.9(b)) ist bei Temperaturen über 2000 K stabil und gehört zur Raumgruppe P4₂/nmc. Die tetragonale Struktur ergibt sich, indem die kubische Struktur entlang einer Richtung um den Faktor $c/a > 1$ gestreckt wird und dabei die Sauerstoffatome alternierend jeweils nach oben und nach unten um den Betrag d_z verzerrt werden. Dadurch ergeben sich die Gitterparameter zu $a=5,15$ Å, $c=5,29$ Å und $d_z=0,057$ Å in der tetragonalen Struktur. Da kein experimenteller Wert für d_z vorhanden ist, wird in der Literatur der Wert von ZrO₂, aufgrund der großen chemischen und strukturellen Ähnlichkeit zwischen HfO₂ und ZrO₂, verwendet. In der tetragonalen Struktur sind ebenso wie in der kubischen Struktur alle Hafniumatome achtfach und die Sauerstoffatome vierfach koordiniert.

Die dritte Phase von HfO_2 ist die monoklinische Phase (Abb. 3.9(c)), auch Baddeleyite Struktur genannt. Sie gehört zur Raumgruppe $P2_1/c$ und besitzt entgegen der anderen beiden Strukturen vier HfO_2 -Einheiten in der primitiven Einheitszelle. Dadurch ergeben sich 13 Strukturparameter ($a=5,117 \text{ \AA}$, $b=5,175 \text{ \AA}$, $c=5,291 \text{ \AA}$, $\beta=99,22^\circ$ und jeweils die drei internen Koordinaten für die Hafnium- und die beiden nicht äquivalenten Sauerstoffatome) für die monoklinische Struktur von HfO_2 . Die Hafniumatome sind im Gegensatz zu den beiden anderen Strukturen siebenfach koordiniert und die beiden nicht äquivalenten Sauerstoffatome jeweils drei respektive vierfach koordiniert. Eine Darstellung der drei unterschiedlichen Strukturen von HfO_2 ist in Abb. 3.9 zu sehen.

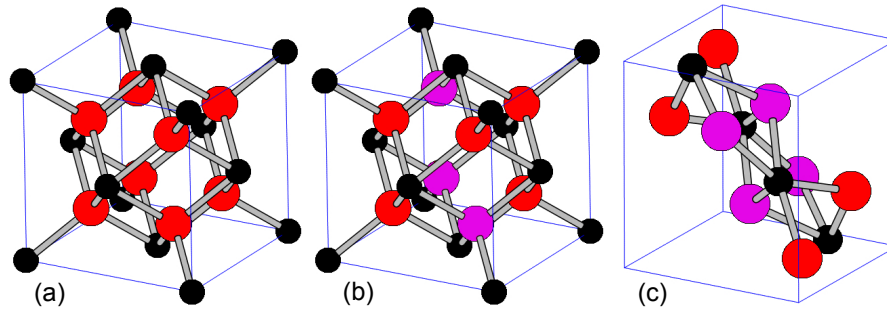


Abbildung 3.9: Darstellung der kubischen (a), tetragonalen (b) und monoklinischen (c) Gitterstruktur von HfO_2 . Schwarze Kugeln repräsentieren Hafniumatome wohingegen rote und violette Sauerstoff repräsentieren. Rot bzw. violett unterscheidet zwischen den aufwärts und abwärts verzerrten Sauerstoffatomen in der tetragonalen, bzw. den zwei nicht äquivalenten Sauerstoffatomen in der monoklinischen Struktur.

Im folgenden soll näher auf die elektronische Struktur von HfO_2 eingegangen werden. Die aktuellsten theoretischen Rechnung sind von Jiang et al. [18], welche die Vielteilchen-Störungstheorie mit GW (G = Green-Funktion, W = Coulomb Potential)-Näherung benutzen. Diese hat den Vorteil gegenüber der üblicherweise benutzen DFT-(engl. Density functional theorie) Rechnungen, eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu haben. Letzteres gilt insbesondere für die energetische Lage der unbesetzten Zustände und somit auch für den Wert der Bandlücke in Halbleitern und Isolatoren, welche in klassischen DFT-Rechnungen meist mit ca. 30 % unterschätzt wird. Die bessere Übereinstimmung kommt durch die korrekte Berücksichtigung der Selbstenergien, welche durch das Produkt der Green's Funktion und der Coulomb Interaktion gegeben ist, zustande. Eine Darstellung der Bandstruktur aller drei Phasen von HfO_2 ist in Abb. 4(a-c) in [18] zu sehen. Die Berechnungen von Jiang et al. ergeben eine direkte Bandlücke am X-Punkt von 5,20 eV für die kubische Phase von HfO_2 (Abb. 4a in [18]). Die tetragonale Phase (Abb. 4b in [18]) hingegen hat eine indirekte Bandlücke vom Z- zum Γ -Punkt von 6,11 eV. In der monoklinen Phase (Abb. 4c in [18]) hat das Valenzband zwei Maxima (Γ - und B-Punkt), an denen auch das Leitungsband Minima aufweist, durch welche vier Kombinationen ent-

stehen, die sehr nah in ihrer Energie sind. Es ergibt sich ein Wert von 5,78 eV für die Bandlücke aus den Rechnung. In der Literatur schwanken die experimentellen Werte für die Bandlücke zwischen 5,1 eV (XPS und XAS) [70], 5,56 eV (VUV-Ellipsometrie) [71], 5,8 eV (XPS und IPES) [72] und 5,9 eV (EELS)[73].

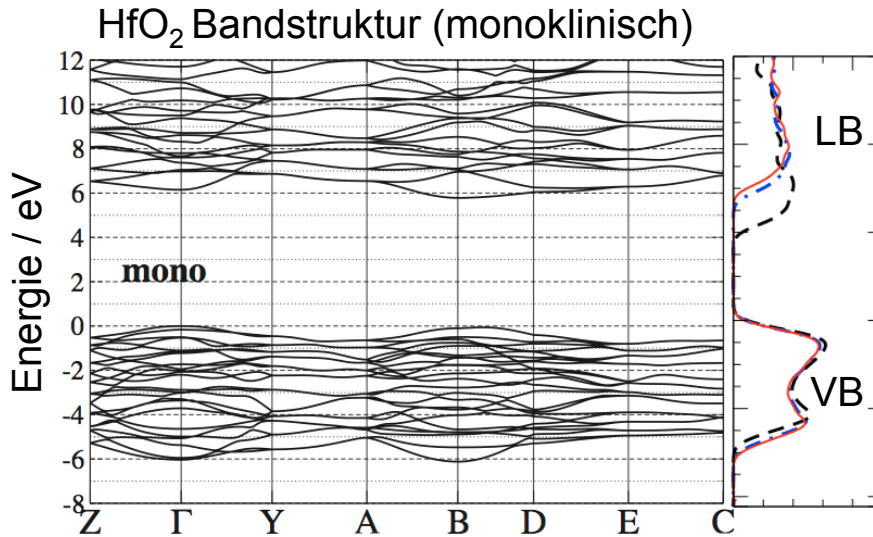


Abbildung 3.10: Darstellung Bandstruktur von monoklinischem HfO_2 berechnet mittels GW_0 Ansatz (links) und die totale Zustandsdichte im VB und LB in Abhängigkeit der verwendeten Methode (schwarz = LDA, blau = G_0W_0 und rot = GW_0) reproduziert aus [18] (rechts)

Trotz der kleinen Unterschiede in der Bandlücke der drei unterschiedlichen Phasen sind sie doch in ihrer elektronischen Bandstruktur relativ ähnlich (siehe Abb. 2a in [18]). Beim Vergleich zwischen der Berechnung mittels LDA (engl. Local Density Approximation) (schwarze Linien in Abb. 2a in [18]) und der Berechnung mittels GW_0 (rote Linien in Abb. 2a in [18]) Ansatz ist deutlich der Einfluss auf die Bandlücke (siehe Abb. 3.10) und die energetische Lage der Hf4f- und O2s-Zustände zu erkennen. Es kommt zu einer Vergrößerung der Bandlücke und zu einer Verschiebung der Hf4f und O2s Zustände zu höherer Bindungsenergie. Im großen und ganzen ist der Verlauf der besetzten Zustandsdichte bei allen drei Phasen gleich. Ausnahmen sind nur die unterschiedlichen Bindungsenergien der Hf4- und O2s-Zustände. In der unbesetzten Zustandsdichte ist eine Verschmierung der einzelnen Peaks im Vergleich zwischen kubischer, tetraedrischer und monoklinen Phase zu erkennen, was ein Resultat der geringeren Symmetrie in letztgenannter ist.

Die im folgenden verwendeten Energiewerte sind jeweils immer auf das Valenzbandmaximum in den GW_0 Berechnungen (Abb. 2a in [18]) bezogen, welches in den theoretischen Rechnungen meist auf 0 eV festgelegt wird. Die Zuordnung der Zustände erfolgte in Anlehnung an Perevalov et al. [74]. Das Valenzband (0 eV bis -6 eV) besteht in allen drei Phasen hauptsächlich aus O2p-Zuständen, welche zu geringen Teilen mit Hf5d-Zuständen

hybridisieren. Bei etwa -14 eV befinden sich die Hf4f Zustände. Diese hybridisieren leicht mit den O2s-Zuständen, welche bei etwa -18 eV liegen. Dabei ist zu beachten, dass es in der monoklinischen Phase jeweils zwei nicht äquivalente Sauerstoffatome gibt, und es somit jeweils immer zu zwei Beiträgen bei den O2p- und O2s-Zuständen kommt. Diese unterscheiden sich nur in der Intensität, nicht aber in der energetischen Lage. Das Leitungsband besteht hauptsächlich aus leeren Hf5d-Zuständen. Durch die Hybridisierung von Hf5d-Zuständen mit O2p-Zuständen, existiert auch eine geringe partielle Zustandsdichte von O2p Zuständen im Leitungsband.

3.2.2 Aluminiumoxid (Al_2O_3)

Aluminiumoxid ist eines der wichtigsten keramischen Materialien mit einer Reihe von Anwendungsgebieten. Es wird z.B. als Schleifmittel, als Isolatorschicht in der Halbleiterindustrie, als Tunnelbarriere oder als Katalysator oder Katalysator Trägermaterial [30, 29, 75] verwendet. Während die α -Phase (Korundum) von Al_2O_3 die einzig stabile ist, existieren noch andere metastabile Phasen ($\beta, \gamma, \eta, \kappa, \Theta, \delta$). α -Aluminiumoxid wird z.B. durch Dehydrieren von Boehmite bei Temperaturen von 1000-1100°C hergestellt. Dabei durchläuft es die metastabilen Phasen (δ und Θ) wobei die γ -Phase bei etwa 650°C entsteht. Die α -Phase bildet eine hexagonale Struktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Die Gitterparameter sind dabei $a=4,760 \text{ \AA}$ und $c/a=2,731 \text{ \AA}$ [76]. Aluminium und Sauerstoff besetzen dabei jeweils 4c und 6e (nach Wyckoff) Positionen. Jedes Aluminiumatom ist sechsfach koordiniert in der Form eines verzerrten Oktaeders und jedes Sauerstoffatom ist vierfach in Form eines verzerrten Tetraders gebunden. γ - Al_2O_3 wird in der Literatur mit einer Defekt-Spinel-Struktur (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) beschrieben. Dabei wird die Spinel Struktur von MgAl_2O_4 betrachtet, welche 32 Sauerstoff Atome in einem fcc-Gitter und 24 Kationen auf tetraedrischen und oktaedrischen Positionen besitzt. Um nun die Stöchiometrie von Al_2O_3 zu erhalten, werden im Schnitt $2\frac{2}{3}$ Kationenfehlstellen pro primitiver Einheitszelle erzeugt. Aktuell gibt es noch keine einheitliche Meinung, ob die Fehlstellen Oktaeder- oder Tetraeder-Plätze beinhalten. Die Sauerstoffatome befinden sich auf 32e und die beiden unterschiedlichen Aluminiumatome auf 8a und 16d Positionen mit einem Gitterparameter $a=7,911 \text{ \AA}$. Eine Darstellung der beiden Kristallstrukturen ist in Abb. 3.11 gezeigt.

Im Nachfolgendem wird auf die elektronische Struktur der oben beschriebenen beiden Phasen eingegangen. Die Bandstruktur und die partiellen Zustandsdichten von α - Al_2O_3 sind in Abb.2 bzw. Abb. 4 in [77] gezeigt. Perevalov et al. [78], Lee et al. [79] und Ahuja et al. [80] zeigen, dass die elektronische Struktur der beiden Phasen ähnlich ist und es nur Unterschiede in der Breite der jeweiligen Bänder gibt. Beide Phasen haben eine direkte Bandlücke am Γ -Punkt. Das Valenzband von Al_2O_3 besteht aus zwei Einzelbändern, welche durch ein ionisches Gap getrennt sind. Dabei bilden hauptsächlich O2p-Zustände das obere Valenzband. Durch den kovalenten Anteil in der Bindung zwischen Aluminium und

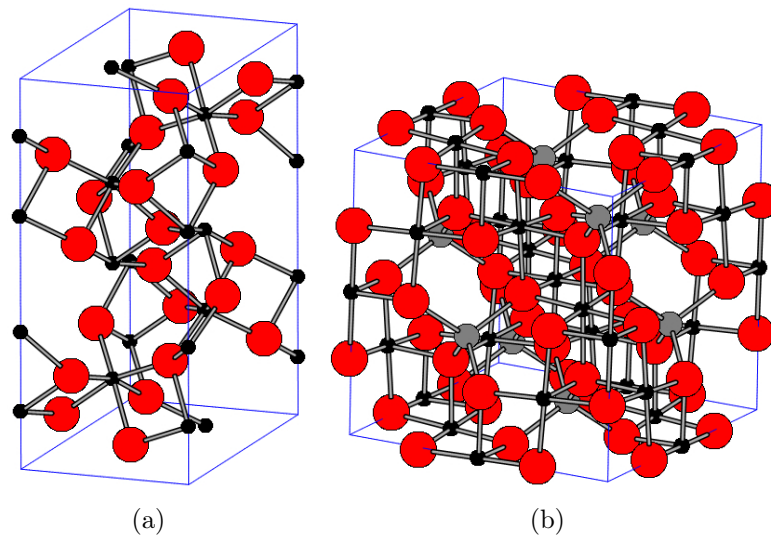


Abbildung 3.11: (a) Kristallstruktur von α - Al_2O_3 und (b) γ - Al_2O_3 (Tetraedrisch koordinierte Aluminiumatome in grau und oktaedrisch koordinierte in schwarz dargestellt).

Sauerstoff kommt es ebenfalls zu Beiträgen von $\text{Al}3s$ - und $\text{Al}3p$ -Zuständen. Der untere Teil des Valenzbandes wird zum größten Teil durch $\text{O}2s$ Zustände gebildet. Es gibt aber auch hier Beiträge von $\text{Al}3s$ - und $\text{Al}3p$ -Zuständen. Die unbesetzten Zustände bestehen hauptsächlich aus $\text{Al}3s$ - und $\text{Al}3p$ - mit einem geringen Anteil an $\text{O}2p$ -Orbitalen. Die größere Breite der beiden Valenzbänder und des Leitungsbandes im γ - Al_2O_3 (Abb. 2 in [78]) führt dazu, dass die Bandlücke kleiner ist als jene in der α -Phase. Die berechneten Bandlücken liegen für die γ -Phase zwischen 3,9 eV [80] und 5,1 eV [81], wobei die experimentelle Bandlücke 7,0 eV [82] beträgt. Für die α -Phase hingegen berechnet Perevalov et al. [77] eine Bandlücke von 6,2 eV, wohingegen die experimentell mittels VUV Reflektionsmessungen bestimmte bei 8,8 eV (Einkristall) [83] liegt.

3.2.3 Indiumoxid (In_2O_3)

In_2O_3 gehört zu den sogenannten TCOs (engl. Transparent conductive Oxide). Die TCOs verbinden eine hohe elektrische Leitfähigkeit mit gleichzeitiger optischer Transparenz. Aufgrund der Kombination dieser beiden Eigenschaften wird Indiumoxid vielfältig als transparenter Kontakt in Photovoltaikanlagen, Flüssigkristalldisplays (engl. Liquid crystal display, kurz LCD), dort aber meistens in Form von Zinn dotiertem Indiumoxid (engl. Indium Tin Oxide, kurz ITO), und Licht emittierenden Dioden (engl. Light emitting Diode, kurz LED) [27, 84] eingesetzt. Durch Dotieren mit Zinn ist es möglich die elektrischen Eigenschaften von In_2O_3 nochmals weiter zu verbessern. Die Transparenz von Indiumoxid ist eine Folge der großen optischen Bandlücke von etwa 3,7 eV, welche keine Absorptionen im Bereich des sichtbaren Lichtes zulässt.

Indiumoxid hat eine bixbyite Kristallstruktur mit der Raumgruppe $\text{Ia}/3$ und einem Gitter-

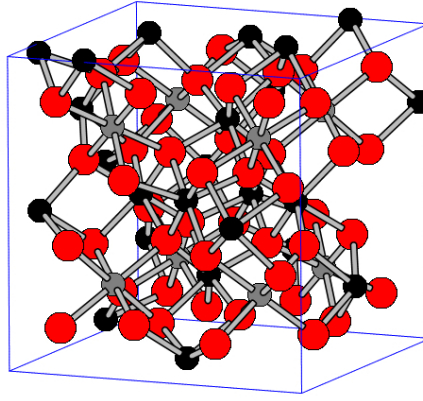


Abbildung 3.12: Kristallstruktur von In_2O_3 (Indiumatome in b-Position (In1) in grau und in d-Position (In2) in schwarz dargestellt. Sauerstoff in rot gezeigt.)

terparameter von $10,094 \text{ \AA}$. Eine Darstellung der Kristallstruktur ist in Abb. 3.12 gezeigt. Indiumoxid besteht aus zwei nichtäquivalenten Indiumatomen auf Oktaederplätzen, welche aber jeweils sechsfach mit Sauerstoff koordiniert sind. Dabei befinden sich die beiden Indiumatome auf den b- und d-Positionen (in Wyckoff Notation) im Kristallgitter. Die Atome auf b-Positionen (In1) sind dabei auf der Diagonalen zwischen zwei Sauerstofffehlstellen im Oktaeder angeordnet. Indiumatome auf d-Positionen (In2) hingegen sind in Oktaedern, bei denen zwei Sauerstofffehlstellen auf einer Flächendiagonalen vorhanden sind, angeordnet.

Nachfolgend wird genauer auf die elektronische Struktur von Indiumoxid eingegangen. Die Einheitszelle von Indiumoxid besitzt 80 Atome, was es rechentechnisch schwierig macht, die elektronische Struktur inklusive der korrekten Bandlücke exakt zu berechnen. Eine Möglichkeit letzteres zu umgehen, ist die Berechnung der elektronischen Struktur von Indiumoxid in der rhomboedrischen Konfiguration (nur 30 Atome in der Einheitszelle) und anschließend Anpassen der Bandlücke mit den Werten aus den vorhergegangenen Rechnungen [85, 86]. Ansonsten bleibt nur die übliche Methode der Verschiebung des Leitungsbandminimums, damit es mit den experimentellen Werten übereinstimmt, um das Problem der Unterschätzung der Bandlücke in DFT-Rechnungen zu umgehen. Eine weitere theoretische Beschreibungen der Bandstruktur und Vergleiche mit Experimenten sind in Walsh et al. [10] und Körber et al. [87] zu finden. Die Autoren nutzen ebenfalls DFT-Rechnungen und haben somit auch das Problem der zu kleinen Bandlücke, welches sie durch verschieben der unbesetzten Zustände korrigieren. Es existiert bei Indiumoxid in der Bandstruktur eine Besonderheit, nämlich dass die eigentliche direkte Bandlücke am Γ -Punkt einen Wert von $3,7 \text{ eV}$ hat, es aber schon $0,8 \text{ eV}$ eher zu optischen Übergängen kommt. Diese Übergänge sind eine Folge der relativ komplexen Bandstruktur von Indiumoxid, welche in Abb. 2 in [10] dargestellt ist. Die am optischen Übergang bei $3,7 \text{ eV}$ beteiligten Bänder sind in grün dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass dieser Über-

gang nicht vom Valenzbandmaximum ins Leitungsbandminimum stattfindet. Letzteres ist eine Folge der Hybridisierung der Sauerstoff-2p-Bänder mit den Indium-4d-Bändern im oberen Valenzband. Daraus resultiert, dass die Zustände am VBM eine gerade Symmetrie (T_g) aufweisen. Die Zustände am Leitungsbandminimum bestehen hauptsächlich aus In5s- und O2p-Zuständen, welche gleichfalls eine gerade Symmetrie (A_g) aufweisen. Da die bixbyite Struktur ein Inversionszentrum aufweist und es sich bei diesen Übergängen um optische Übergänge handelt, sind diese nur zwischen unterschiedlichen Paritäten erlaubt. Damit sind die Übergänge am Γ -Punkt vom VBM ins LBM paritätsverboten und können nur sehr schwach zur Absorption unter Einbeziehung von Gitter-Vibrationen beitragen. Erst die Zustände 0,8 eV unterhalb des VBM führen zu einer starken Absorption, was eine Folge des ausreichenden p-Charakters der Wellenfunktion, welche eine ungerade Symmetrie aufweist, ist. Somit ergibt sich eine Fundamental-Bandlücke von 2,9 eV und eine optische Bandlücke von 3,7 eV [10].

Wie im oberen Teil beschrieben und in Abb. 6a in [88] gezeigt, besteht das obere Valenzband aus einer Hybridisierung von O2p und In4d. Es ist bekannt, dass shallow semicore d-Level einen großen Einfluss auf das Valenzband von Halbleitern haben [89]. Erhart et al. [90] und Fuchs & Bechstedt [86] zeigen diesen Einfluss auch für In_2O_3 . Des weiteren besteht das Valenzband aus Zuständen, die durch Hybridisierung von O2p-Zuständen mit In5p- und In5s-Zuständen entstehen. Dabei bilden die Hybridzustände mit In5s das untere Ende des Valenzbandes und die Zustände mit In5p-Hybridisierung liegen dazwischen. Die Indium 4d-Niveaus hingegen sind durch die oben beschriebene Hybridisierung ebenfalls mit O2p- und zusätzlich mit O2s-Zuständen hybridisiert. King et al. [85] zeigen, dass die Hybridisierung mit den O2s-Zuständen zu einer Ausbildung einer Schulter im In4d-Spektrum bei kleineren Bindungsenergien führt, die vormals meist als metallische Indium-Komponente gedeutet wurde. Durch die zuletzt beschriebene Hybridisierung sind in gleicher Weise auch die Sauerstoff 2s-Zustände mit den Indium 4d-Zuständen hybridisiert. Eine ausführlichere Beschreibung der Hybridisierungen im Valenzband und der Core-Level sind in King et al. [85], Erhart et al. [90] und Karazhanov et al. [88] zu finden.

3.2.4 Galliumoxid (Ga_2O_3)

Galliumoxid ist genauso wie In_2O_3 ein TCO mit einer noch größeren Bandlücke von etwa 4,9 eV [91]. Aufgrund der hohen Transparenz im Bereich des sichtbaren Lichts bis in den UV-Bereich ist Ga_2O_3 ein vielversprechender Kandidat für optoelektronische Anwendungen [23]. Desweiteren findet Galliumoxid Verwendung als Substrat für das epitaktische Wachsen von GaN [92], als Hochtemperatur-Gassensor [93] und als Halbleiterlaser [94]. Ga_2O_3 existiert unter normalen Bedingungen in der β -Phase, wobei diese unter hohem Druck und bei hoher Temperatur in vier anderen Polymorphe umgewandelt werden kann [95].

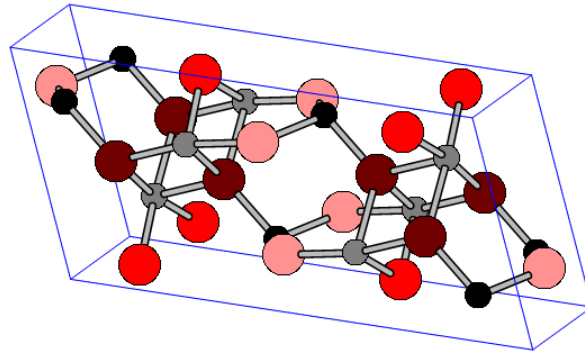


Abbildung 3.13: Kristallstruktur von β -Ga₂O₃ (Tetraedrisch koordinierte Galliumatome in schwarz und oktaedrisch koordinierte in grau dargestellt. Die drei nicht äquivalenten Sauerstoffatome in Rottönen dargestellt.)

β -Ga₂O₃ kristallisiert in der monoklinischen Struktur mit der Raumgruppe C2/m und den folgenden Gitterparametern $a=12,21$ Å, $b=3,04$ Å, $c=5,80$ Å und $\beta=103,83^\circ$ [96]. Die Einheitszelle besteht aus vier Ga₂O₃-Einheiten. Aufgrund dieser Anordnung existieren zwei unterschiedliche Gallium- und drei unterschiedliche Sauerstoffplätze im Kristall. Dabei ist Gallium einmal tetraedrisch und einmal oktaedrisch mit Sauerstoff gebunden. Eine Darstellung der Struktur von β -Ga₂O₃ ist in Abb. 3.13 gezeigt.

Nachfolgend soll genauer auf die elektronische Struktur von β -Ga₂O₃ eingegangen werden. He et al. [97] berechnen die Bandstruktur mit Hilfe von DFT-Rechnungen, wobei sie die Austausch- und Korrelationseffekte mit Hilfe von B3LYP-Funktionalen berücksichtigen. Dieser Ansatz führt zu einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im Bezug auf die Bandlücke. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls gute Übereinstimmungen im Bezug auf die partiellen Zustandsdichten mit den Rechnungen von Yamaguchi [98] und He et al. [99], mit Ausnahme der Größe der Bandlücke, welche bei letztgenannten Autoren unterbewertet wird. In Abb. 3a in [97] und Abb. 3 in [100] sind die elektronische Struktur und die pDOS von β -Ga₂O₃ gezeigt. Es zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei Indiumoxid. Litimein et al. [100] zeigen, dass es ebenfalls zu einer Beimischung der d-, p-, und s- Orbitale im Valenzband kommt. Die Ga3d- hybridisieren mit O2p-Zuständen und bilden das obere Valenzband, wohingegen die Ga4s- zusammen mit den O2p-Zuständen das untere Valenzband bilden. Dazwischen liegt wie im Indiumoxid eine Hybridisierung von O2p- mit den Metall p-Orbitalen, in diesem Fall Ga4p vor. Diese Hybridisierung ist gut in Abb. 3a in [100] zu erkennen. Das Leitungsband hingegen besteht zum größten Teil aus Ga4s, mit leichten Beimischungen von Ga4p, Ga4d und O2p. Bei etwa -12 eV Bindungsenergie, bezogen auf das Valenzbandmaximum befinden sich die Ga3d Zustände. Hier ist gleichfalls eine Hybridisierung mit O2s- und O2p-Zuständen, ähnlich wie in Indiumoxid, zu erkennen, was auch im Fall von Ga₂O₃ zur Ausbildung einer Schulter im Ga3d-Spektrum bei kleinerer Bindungsenergie führt. Die O2s-Zustände

bei etwa -18 eV in Abb. 3 in [100] haben im gleichen Maße wie auch in Indiumoxid eine Beimischung von Ga3d- und Ga3s-Zuständen. He et al. [99] und Litimein et al. [100] zeigen, dass die energetische Lage der Bänder und die partiellen Zustandsdichten im β -Ga₂O₃ und α -Ga₂O₃ nahezu identisch sind und es nur zu einer zusätzlichen Entartung der Bänder aufgrund der erhöhten Symmetrie (hexagonal) bei α -Ga₂O₃ kommt. In Rahmen dieser Arbeit wurden alle Untersuchungen an β -Galliumoxid-Einkristallen, welche mit dem Czochralski-Verfahren hergestellt wurden, durchgeführt. Eine Beschreibung des Verfahrens findet sich im Abschnitt 4.3.2.

4 Proben und Probenpräparation

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die in Kapitel 3 beschriebenen Materialien untersucht. Zur Herstellung der Proben wurden unterschiedlichste Präparationsmethoden verwendet, welche im Detail nachfolgend erläutert werden. Als erstes wird die Präparation der organischen Proben (C_{60} und CoPc) mittels Aufdampfen und Aufschleudern erläutert. Anschließend wird die Atomlagenabscheidung, welche für die Herstellung von HfO_2 und Al_2O_3 verwendet wurde, beschrieben. Im dritten Teil wird auf die Herstellung der In_2O_3 - und Ga_2O_3 -Einkristalle eingegangen.

4.1 Aufdampfen und Aufschleudern

Alle organischen Proben in dieser Arbeit wurden entweder aufgedampft, aufgeschleudert oder aufgetropft. Nachfolgend wird im Detail die Herstellung der einzelnen organischen Proben beschrieben.

4.1.1 CoPc

Als Ausgangsmaterial diente Cobalt-Phthalocyanine der Firma Alfa Aesar mit einem Reinheitsgrad von 96%. Die untersuchten Proben wurden auf unterschiedliche Weisen präpariert. Für die RIXS Messungen wurde das Pulver in DMF (Dimethylformamid) gelöst und anschließend auf ein Stück eines Graphitstabes der Firma Goodfellow (99,997% Reinheit) getropft, bis dieses eine tiefblaue Färbung zeigte. Für die EELS Messungen hingegen wurden die Proben mittels Aufschleudern (Spincoating) hergestellt. Das Pulver wurde hierbei ebenfalls vorher in DMF gelöst. Das Aufschleudern erfolgte mit Hilfe eines Spincoaters der Firma Laurell Techn. Corp. Model WS-400B-6NPP/Lite, welcher sich in einer Glovebox befand. Vor dem Aufschleudern wurde die Probe mittels eines Gummi-Blasebals von Staub befreit und mit Ethanol von Kohlenwasserstoffen gereinigt. Dabei wurde das Ethanol während des Betriebs des Spincoaters von oben auf die Probe getropft. Im Anschluss wurde die hergestellte Lösung auf das Substrat getropft und die Rotationsgeschwindigkeit und Rotationsdauer so gewählt, dass eine homogene Verteilung des Materials erkennbar war. Als Substrat diente SiO_2 , welches in Ethanol gereinigt wurde. Während für die EELS-Messungen die Herstellung mittels Aufschleudern genügte, stellte sich jedoch heraus, dass es für die Ellipsometrie-Messungen zwingend notwendig

war, die Proben mittels Aufdampfens zu präparieren. Der Grund dafür ist, dass die aufgeschleuderten Proben eine zu raue Oberfläche und teilweise keine komplett geschlossene Oberflächen aufwiesen. Für das Aufdampfen diente ein selbstgebauter Verdampfer aus Tantal, welcher mit einem Wolframdraht umwickelt war. Dieser diente zur Heizung des Tiegels. Das ganze System wurde isoliert auf einem Edelstahlstab an einem Vakuumflansch befestigt. Zur Überwachung der Temperatur am Tiegel wurde in der Nähe ein Thermoelement angebracht. Der Verdampfer wurde von außen über die Variation der elektrischen Leistung geregelt und mittels des Thermoelementes überwacht. Als Substrat für die aufgedampften Proben diente hierbei ebenfalls SiO_2 , welches vorher in Ethanol gereinigt wurde. Das Substrat wurde auf einem Probenträger aufgeschraubt und ins Vakuum eingeschleust. Anschließend wurde die in Tabelle 4.1 aufgeführte Temperatur eingestellt und die Probe nach Erreichen der Temperatur für die angegebene Zeit parallel über dem Verdampfer positioniert. Eine komplette Übersicht der verwendeten Proben ist in Tabelle 4.1 gezeigt. Für die Ellipsometriemessungen wurden zwei Proben mit einer Schichtdicke von 111,12 nm respektive 81,76 nm verwendet. Dieser Unterschied ist notwendig, um die gemessenen Daten anschließend mit einem uniaxialen optischen Modell zu fitten. Eine Übersicht über die Parameter für das optische Modell ist in Tab. 4.2 gezeigt.

Tabelle 4.1: Übersicht der hergestellten CoPc-Proben

| Probennummer | Umdrehung in min^{-1} | Dauer in s | Messmethoden |
|--------------|----------------------------------|------------|---------------------|
| CoPc_1 | 1500 | 15 | EELS |
| Probennummer | Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ | Dauer in h | Messmethoden |
| CoPc_2 | 250 | 96 | VASE |
| CoPc_3 | 250 | 72 | VASE |
| CoPc_4 | 250 | 24 | SR-XPS, XAS, ResPes |
| Probennummer | | Substrat | Messmethoden |
| CoPc_5 | getropft | Graphit | RIXS |

Tabelle 4.2: Einzelne Parameter für das optische Modell zur Bestimmung der dielektrischen Funktion von CoPc

| | Probe A | Probe B |
|---------------------------------|-----------|----------|
| Rauhigkeit | 17,73 nm | 10,86 nm |
| Uniaxiale Schicht oop und ip | 111,12 nm | 81,76 nm |
| Dicke SiO_2 | 100,19 nm | 99,23 nm |
| Interface | 0,5 nm | 0,5 nm |
| Dicke Silicium | 1 mm | 1 mm |

4.1.2 C₆₀

Als Ausgangsmaterial diente Pulver der Firma Sigma Aldrich mit einem Reinheitsgrad von 99,9 %. Es wurden verschiedene C₆₀-Proben hergestellt, wobei im Gegensatz zu CoPc alle Proben aufgedampft wurden. Die Proben wurden mit Hilfe eines selbstgebaute Verdampfers im Vakuum hergestellt. Der Verdampfer besteht aus einem quaderförmigen und auf einer Seite offenen Tantaltiegel, welcher mit Wolframdraht umwickelt war. Der Draht diente dabei zur Heizung des Tiegels. Die komplette Konstruktion war mittels eines Edelstahlstabes und einer Keramikisolation auf einen Vakuumflansch geschraubt, an dem sich auch die elektrischen Durchführungen befanden. Das C₆₀ wurde zu Beginn der Probenherstellung exsitu eingefüllt und danach wurde die komplette Konstruktion an die Vakuumkammer angebracht. Die zu beschichtenden SiO₂ Substrate, welche vorher mittels Ethanol im Ultraschallbad gereinigt worden sind, wurden auf einen Probenträger geschraubt und in das Vakuum eingeschleust. Danach wurde die Temperatur des Tiegels mittels der Leistung geregelt und mittels eines Thermoelementes, welches in der Nähe des Tiegels befestigt wurde, kontrolliert. Erst wenn die Endtemperatur erreicht war, wurde die Probe mittels des Manipulators exakt parallel, für die in Tabelle 4.3 angegebene Zeit, über dem Verdampfer positioniert. Eine Übersicht der hergestellten Proben gibt Tabelle 4.3. Es sind jeweils die Temperaturen, die Dauer des Verdampfens und die Methode, mit der die Proben untersucht wurden angegeben.

Tabelle 4.3: Übersicht der hergestellten C₆₀-Proben

| Probennummer | Temperatur in °C | Dauer in h | Messmethoden |
|--------------|------------------|------------|--------------|
| C60_1 | 600 | 24 | SR-XPS, XAS |
| C60_2 | 500 | 2 | EELS |
| C60_3 | 500 | 12 | VASE |

4.2 Atomlagenabscheidung (ALD)

ALD (engl. Atomic layer deposition) ist eine wichtige Methode in der Materialwissenschaft, da sie die Herstellung von vielfältigen Materialien inklusive Oxiden, Nitriden und Metallen erlaubt. Der Vorteil des konformen Wachstums ermöglicht es großflächige Substrate sowie auch nicht-planare Substrate homogen zu beschichten [101]. Mittels Zyklus-für-Zyklus Experimenten können das anfängliche Wachstum sowie Grenzflächenreaktionen als auch die Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften von der Dicke untersucht werden. Die im Rahmen dieser Arbeit mittels ALD präparierten Schichten wurden in einem in der Arbeitsgruppe entwickelten Reaktor hergestellt. Letzterer besteht aus einem UHV-kompatiblen Gaszuleitungssystem mit vier Zuleitungen, die jeweils einzeln über Ventile

gesteuert werden können. Die komplette Steuerung der Anlage wird mit Hilfe eines in LabView geschriebenen Programms ermöglicht. Ebenfalls ist ein Heizfinger im System integriert, um die Probe während der ALD auf der entsprechenden Temperatur zu halten. Letzteres ist aufgrund des sogenannten ALD-Fensters, welches den Temperaturbereich angibt, in der die Abscheidung mit einer konstanten Rate erfolgt, notwendig. Dabei wurde für die ALD von HfO_2 und Al_2O_3 jeweils eine Temperatur von etwa $280\text{ }^\circ\text{C}$, welche mit Hilfe eines Pyrometers kontrolliert wurde, gewählt. Eine komplette Beschreibung des Systems findet sich in Tallarida et al. [102] und Kolanek et al. [103].

Vor dem eigentlichen Abscheiden wurden alle Proben nochmals in-situ gereinigt. Dabei wurden die Proben langsam auf $450\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt um Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche zu entfernen. Um eine Diffusion in das Material oder eine Carbidbildung zu vermeiden, wurden zusätzlich Wasser-Pulse in die Kammer gegeben. Nach dem Reinigen wurden die jeweiligen Substrate mittels XPS vermessen, um sicher zu stellen, dass es keine Verunreinigungen mehr auf der Oberfläche gibt. Dafür wurde jeweils das Kohlenstoff-1s-Niveau gemessen. Anschließend wurde das ALD-Wachstum der Materialien mit den entsprechenden Messungen entweder Zyklus-für-Zyklus, oder am Ende einer bestimmten Zyklenzahl untersucht.

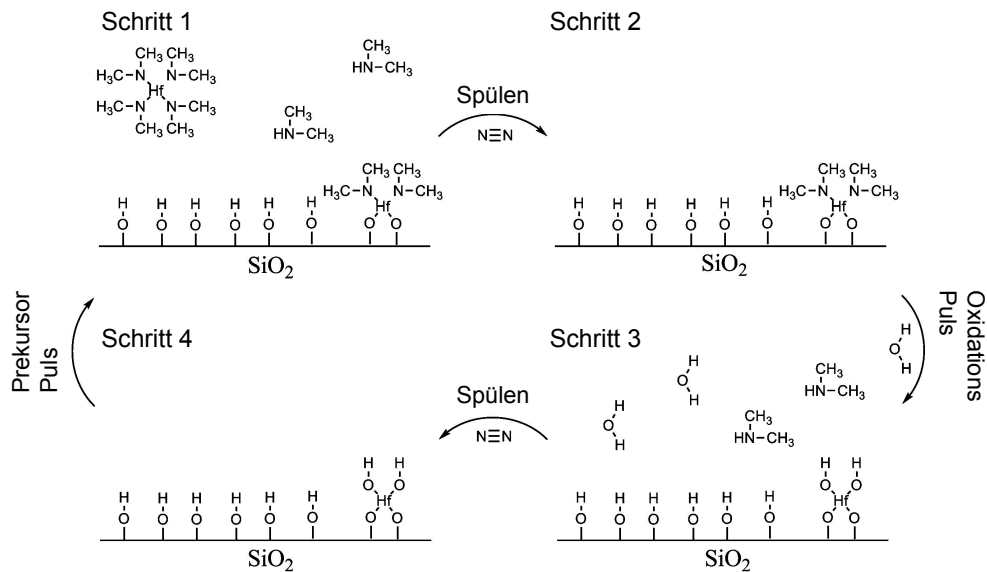


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines ALD-Zyklus am Beispiel von HfO_2

Ein ALD-Zyklus besteht aus vier einzelnen Schritten (siehe Abb. 4.1). Als erstes wird der Metall-Präkursor in die Kammer geleitet (Schritt 1). Bei HfO_2 handelt es sich um tetra-Dimethylamino-Hafnium (TMDA) und bei Al_2O_3 um Trimethyl-Aluminium (TMA) als Präkursor. Mittels einer Druckanzeige wurde darauf geachtet, sich im Sättigungsregime zu befinden. Im Falle von HfO_2 mussten dafür zwei Präkursor-Pulse verwendet werden, da der Präkursor nicht geheizt wurde und damit der Dampfdruck von TDMA relativ

gering ist. Bei TMA war aufgrund des höheren Dampfdrucks letzteres nicht notwendig. Der Prekursor reagiert dabei mit den auf der Oberfläche vorhandenen -OH Gruppen. Im zweiten Schritt wurden mit Hilfe von Stickstoff die Reaktionsprodukte aus der Kammer entfernt (Schritt 2). Im dritten Schritt wird die Oxidationsquelle eingebracht (Schritt 3). Dabei sind O_3 , O_2 oder H_2O als Oxidationsmittel möglich. Da Wasser einen hohen Dampfdruck (25 mbar) hat, war nur ein Puls notwendig um eine Sättigung zu erreichen. Im Anschluss wurden zwei weitere Reinigungspulse mittels Stickstoff durchgeführt, was zur Komplettierung eines ALD-Zyklus führt (Schritt 4). Zwischen den einzelnen Schritten eines Zyklus wurden jeweils Pausen gemacht um z.B. das Abpumpen der Gase zu gewährleisten. Nach jedem Zyklus befand sich der Druck in der Reaktorkammer nach kurzer Zeit wieder im Bereich von 10^{-8} mbar. Während der jeweiligen Zyklen wurde die gesamte ALD-Kammer auf 80 °C gehalten, um eine Anlagerung von Wasser an den Reaktorwänden zu vermeiden. Eine Auflistung der jeweiligen Parameter wie Öffnungszeiten der Ventile der einzelnen Komponenten und die dazu gehörigen Drücke für die HfO_2 - und Al_2O_3 -ALD sind in Tabelle 4.4 gezeigt.

Tabelle 4.4: Öffnungszeiten der Ventile und Druck für die HfO_2 - und Al_2O_3 -ALD

| HfO_2 | Ventilöffnung in s | Druck in mbar | Al_2O_3 | Ventilöffnung in s | Druck in mbar |
|---------|-----------------------|---------------------|-----------|-----------------------|---------------------|
| TDMA | 2 x 2 | $2 \cdot 10^{-5}$ | TMA | 0,5 | $4 \cdot 10^{-4}$ |
| N_2 | 2 x 1 | $> 2 \cdot 10^{-2}$ | N_2 | 2 x 0,3 | $> 2 \cdot 10^{-2}$ |
| H_2O | 1 | $> 2 \cdot 10^{-2}$ | H_2O | 1 | $> 2 \cdot 10^{-2}$ |
| N_2 | 2 x 1 | $> 2 \cdot 10^{-2}$ | N_2 | 2 x 0,3 | $> 2 \cdot 10^{-2}$ |

4.2.1 HfO_2

Als Substrate für die HfO_2 -ALD dienten p-dotierte Silicium-Wafer in (100) Orientierung der Firma CrysTec. Daraus wurden etwa 1 cm x 1 cm große Stücke geschnitten, welche anschließend in verdünnter Flusssäure (HF) für 120 s geätzt wurden, wodurch eine etwa 0,5 nm dicke SiO_2 erhalten blieb. Anschließend wurden die Proben zwischen zwei Tantal-Klammern auf einem heizbaren Probenträger montiert und in die Vakkumkammer eingeschleust. Im Folgenden wurde die oben beschriebene Reinigungs-Prozedur und die eigentliche Abscheidung von HfO_2 durchgeführt. Es wurden verschiedene Proben für die einzelnen unterschiedlichen Messmethoden präpariert. Eine Übersicht über die einzelnen Proben ist in Tabelle 4.5 gezeigt. Dabei ist ebenfalls angegeben, ob die Proben Zyklus-für-Zyklus oder nur am Ende einer bestimmten Zykluszahl untersucht wurden. Die Zyklus-für-Zyklus Proben dienen dabei zur Untersuchung des anfänglichen ALD-Wachstums und der Entwicklung eines Wachstumsmodells. In vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe

wurden ebenfalls Zyklus-für-Zyklus Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) [104], SR-XPS [105] und XAS [106] durchgeführt.

Tabelle 4.5: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten HfO₂-Proben

| Probennummer | Zyklenzahl | Zyklus für Zyklus | Dicke ca. in nm | Messmethoden |
|--------------|------------|-------------------|-----------------|---------------------|
| HfO2_1 | 12 | ja | 1,2 | SR-XPS |
| HfO2_S7 | 10 | nein | 1 | RIXS, XPS |
| HfO2_12 | 10 | ja | 1 | EELS, UPS |
| HfO2_C3 | 40 | nein | 4 | RIXS, XPS |
| HfO2_R | 50 | nein | 5 | SR-XPS, ResPES, XAS |
| HfO2_P | Pulver | - | >1000 | RIXS |

4.2.2 Al₂O₃

Aluminiumoxid wurde auf Ruthenium als Substrat hergestellt. Die Ruthenium-Substrate wurde im Department für Chemie der Universität von Helsinki hergestellt. Für die Experimente wurden sie zu Proben der Größe 0,5 cm x 1 cm geschnitten. Ruthenium ist aufgrund seiner hohen Austrittsarbeit von etwa 5 eV als Elektrodenmaterial in Metall-Isolator-Metall (MIM) Kondensatoren technologisch interessant. Das Ruthenium wiederum wurde ebenfalls mit Hilfe von ALD auf ZrO₂ durch oxidative Zersetzung von Ethylcyclopentadienylpyrrolyl-Ruthenium (ECPR) mittels Luft hergestellt. Die Dicke der Ru-Schicht betrug etwa 5-7 nm. Nach dem Reinigen in Ethanol und ultrareinem Wasser wurde die Probe zwischen zwei Tantalklammern befestigt, welche das Heizen ermöglichen, und anschließend ins Vakuum eingeschleust. Im Anschluss wurde die in Tabelle 4.4 gezeigte Sequenz für die Abscheidung von Al₂O₃ verwendet. Es wurden 60 Zyklen am Stück durchgeführt, wobei es anschließend nicht möglich war Ruthenium im SR-XPS zu sehen. Das Wachstum von Al₂O₃ auf Ru, RuO₂ und nicht stöchiometrischem RuO_x, ist ebenfalls zuvor durch Tallrida et al. [107] untersucht worden.

4.3 Einkristalle

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls Einkristalle untersucht. Dabei handelt es sich um In₂O₃ und β -Ga₂O₃. Im folgenden soll näher auf die Herstellung der Kristalle und die Probenpräparation eingegangen werden, wobei als erstes Indiumoxid und anschließend Galliumoxid beschrieben wird.

4.3.1 In_2O_3

Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von ca. 1910 K ist es schwierig Indiumoxid aus der Schmelze zu wachsen. Eine weitere Methode um hochreine und qualitativ hochwertige Kristalle zu wachsen ist Gasphasentransport (engl. Chemical vapor transport, kurz CVT). Die in dieser Arbeit gemessenen Kristalle wurden an der Humboldt Universität zu Berlin hergestellt. Als Ausgangsmaterial dient dabei ein Pulver des zu wachsenden Materials, welches in diesem Fall In_2O_3 ist. Zu dem Pulver wird Jod und Schwefel gegeben. Diese (I und S) dienen während des Prozesses als Trägergas. Alle Materialien werden in eine Glasampulle gegeben und nach dem Abkühlen in flüssigem Stickstoff, um das restliche Wasser zu entfernen, unter Vakuum versiegelt. Anschließend wird die Ampulle in einen 4-Zonenofen, in dem ein Temperaturgradient eingestellt ist, eingebaut. Dabei wird auf der Seite der Ampulle, auf der sich das Pulver befindet, eine höhere Temperatur und am anderen Ende, an dem das Kristallwachstum stattfinden soll, eine niedrigere Temperatur eingestellt. Im folgenden sublimieren die Ausgangsmaterialien unter Bildung von Jod- und Schwefelverbindungen, d.h. Jod und Schwefel fungieren als Trägergas, und scheiden sich auf der kälteren Seite in Form von Kristallen ab. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Kristalle wurden mittels Silberleitkleber auf einen Stempel geklebt. Dadurch wurde ein guter Ohmscher Kontakt hergestellt und die Aufladung der Probe in den Synchrotron-Experimenten verhindert. Mit Hilfe von Vier-Punkt- und Hall-Messungen wurden die Ladungsträgerkonzentration, der Widerstand und die Beweglichkeit im In_2O_3 mit Größen von $n = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\rho = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$ und $\mu = 66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt [34]. Die aufgeklebten Proben wurden mit Hilfe des Stempels mittig in einen extra dafür umgebauten Probenträger eingeschraubt. Dadurch wurde zum einen dafür gesorgt, dass sich die Probe zentral im Probenträger befindet und zweitens sich die Position der Probe auf den Probenträger während dem Spalten im Vakuum nicht verändert. Um die Kristalle zu spalten, wurde jeweils ein Spalthebel aus Aluminium mittels Silberleitkleber aufgeklebt. Die Kristalle wurden in-situ im Vakuum ($p \leq 2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$) mittels eines Heizfingers als Widerstand für den Spalthebel gespalten, wobei die Spaltebene die (111)-Ebene war. Dadurch ergibt sich eine definierte Oberfläche und die Kontamination durch ex-situ Spalten wird verhindert.

4.3.2 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Es gibt in der Literatur verschiedene Ansätze um $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zu wachsen. Zu diesen gehören z.B. Elektronenstrahlverdampfen [108], Plasma unterstützte ALD [109], Magnetron-Sputtern [91] und auch das Wachsen mittels Czochalski-Verfahren [110]. Die in dieser Arbeit verwendeten Ga_2O_3 Einkristalle wurden im Institut für Kristallzüchtung (IKZ) Berlin gezüchtet. Dabei wurde das Czochralski-Verfahren verwendet, wobei der Kristall aus einer Schmelze, in diesem Fall Ga_2O_3 wächst. Der Ofen beinhaltet einen Aluminium- und Zir-

koniumschutz und aufgrund der hohen Schmelztemperatur von rund 1800°C einen 40 x 40 mm großen Iridium-Tiegel. Der radiale und axiale Temperaturgradient in der Schmelze wurde den jeweiligen Wachstumsbedingungen angepasst. Als Wachstums-Atmosphäre wurden verschiedene Kombinationen aus Argon und CO₂ genutzt. Als Ausgangsprodukt dient Ga₂O₃-Pulver von Alfa Aesar in 99,999% Reinheit. Der im Rahmen dieser Arbeit gemessene Kristall wurde unter 7 bar CO₂ gezüchtet. Die Wachstums- und Rotationsraten lagen zwischen 1-2 mm/h respektive 5-12 min⁻¹. Der relativ hohe Druck an CO₂ resultiert aus zwei Problemen. Das erste ist die Verhinderung der Zersetzung von Ga₂O₃ unter hohen Temperaturen und damit eine signifikante Verringerung von flüchtigen Zersetzungsprodukten. Zu diesen zählen gasförmiges Gallium, welches mit Iridium legiert und somit den Tiegel unbrauchbar macht, und Ga₂O sowie GaO. Das zweite Problem besteht darin, dass die Oxidation des Iridium-Tiegels vermieden werden muss. Iridium neigt bei niedrigen Temperaturen und hohem Sauerstoffpartialdruck zur Oxidation. Bei hohen Temperaturen bleibt Iridium aufgrund der katalytischen Aktivität intakt. Eine genaue Beschreibung der dynamischen Wachstums-Atmosphäre findet sich in Galazka et al. [111] und Klimm et al. [112]. Die Farbe der Kristalle hängt von den Wachstumsbedingungen und nicht von den Verunreinigungen ab, wie von Galazka et al. [111] gezeigt. Zu den Verunreinigungen zählen Aluminium (5±2 ppm), Zirkonium (≤6 ppm) und Si, wobei letzteres unter der Detektionsgrenze ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kristalle mit Hilfe von geschmolzenem Zinn kontaktiert, um eine Aufladung während der Experimente zu vermeiden und wiederum auf einen Stempel geklebt. Dadurch wurde ein ohmscher Kontakt von 3 Ω erreicht. Die Ladungsträgerkonzentration, der Widerstand und die Beweglichkeit im β-Ga₂O₃ wurden jeweils zu $n = 5 - 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\rho=0,1-0,2 \text{ Ωcm}$ und $\mu=110-130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt [34]. Die aufgeklebten Proben wurden mit Hilfe des Stempels mittig in einen extra dafür umgebauten Probenträger eingeschraubt. Dadurch wurde zum einen dafür gesorgt, dass sich die Probe zentral im Probenträger befindet und zweitens sich die Position der Probe auf den Probenträger während dem Spalten im Vakuum nicht verändert. β-Ga₂O₃ besitzt zwei starke Spaltebenen (100) und (001), wovon die (100) Ebene verwendet wurde. Die Kristalle wurden in-situ im Vakuum ($p \leq 2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$) mit Hilfe eines Heitzfingers als Widerstand für den angebrachten Spalthebels (gebogener Aluminumwinkel) gespalten. Dadurch ergibt sich eine definierte Oberfläche und die Kontamination durch ex-situ Spalten wird verhindert.

5 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse gezeigt. Das Kapitel unterteilt sich in zwei Unterkapitel. Das erste Unterkapitel enthält die Ergebnisse der organischen Systeme (CoPc und C₆₀), während im zweiten die Ergebnisse der oxidischen Systeme (HfO₂, Al₂O₃, In₂O₃ und Ga₂O₃) gezeigt werden. Einer Übersicht über die an allen Proben durchgeführten Messungen findet sich in Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Übersicht aller durchgeführten Messungen

| Material | Messmethoden | | | | | |
|--------------------------------|--------------|--------|-----|------|------|---------------|
| | SR-XPS | ResPES | XAS | RIXS | EELS | Ellipsometrie |
| CoPc | X | X | X | X | X | X |
| C ₆₀ | X | O | X | O | X | X |
| HfO ₂ | X | X | X | X | X | O |
| Al ₂ O ₃ | X | X | X | O | X | O |
| In ₂ O ₃ | X | X | X | O | O | O |
| Ga ₂ O ₃ | X | X | X | O | O | O |

5.1 Organische Systeme

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der organischen Probensysteme präsentiert, wobei zunächst CoPc und anschließend C₆₀ gezeigt wird. Bei den organischen Proben wurden zusätzlich zu den Synchrotron- und EELS-Messungen auch Ellipsometrie-Messungen durchgeführt. Somit ist für CoPc eine vollständige Charakterisierung hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften des Materials möglich.

5.1.1 CoPc

Im folgenden werden die spektroskopischen Ergebnisse von CoPc präsentiert. Dabei werden als erstes die SR-PES und ResPES Ergebnisse, gefolgt von den XAS- und RIXS-Ergebnissen und schlussendlich die EELS- und Ellipsometrie-Ergebnisse gezeigt.

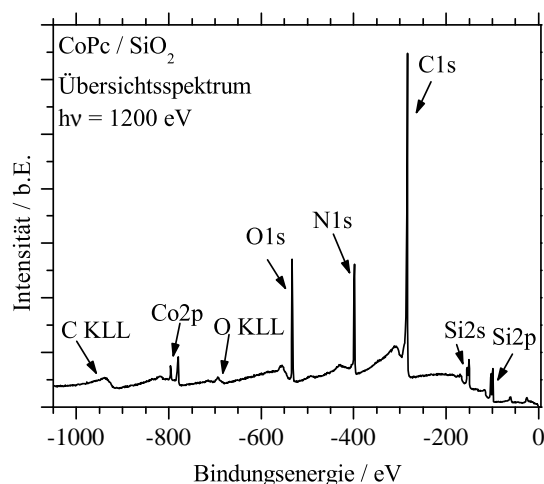


Abbildung 5.1: Übersichtsspektrum von CoPc bei einer Anregungsenergie von 1200 eV

5.1.1.1 SR-XPS- und ResPES-Ergebnisse

In Abb. 5.1 ist das Übersichtsspektrum von CoPc auf SiO₂ (Probe CoPc_4) gezeigt. Wie erwartet ist die C1s Linie, bei etwa -284,5 eV Bindungsenergie (BE) die stärkste. Aufgrund der Dicke der Schicht von etwa 2-3 nm sind ebenfalls die Emissionen des Substrates sichtbar. Letzteres erklärt die Emissionen bei etwa -100 eV (Si2p), -150 eV (Si2s) und -532 eV (O1s). Des Weiteren sind die vom CoPc stammenden N1s Linie bei etwa -400 eV und Co2p-Linie bei etwa -780 eV Bindungsenergie zu erkennen. Zusätzlich treten als schwächere Features der Sauerstoff-KLL-Auger und der Kohlenstoff-KLL-Auger bei einer Bindungsenergie von etwa -700 eV (kinetische Energie 500 eV) respektive -930 eV (kinetische Energie 270 eV) auf.

Im folgenden wird näher auf die Rumpfniveaus von CoPc eingegangen. In Abb. 5.2 ist das C1s Rumpfniveau gemessen mit 350 eV (5.2(a), 5.2(b)) und 1200 eV (5.2(c), 5.2(d)) gezeigt. Für eine quantitative Auswertung der C1s-Spektren ist es notwendig diese vorher zu fitten. Dabei ist für beide Anregungsenergien jeweils einmal die Peak-Zerlegung mittels zwei Hauptkomponenten und mittels drei Hauptkomponenten durchgeführt worden. Zusätzlich wurde ein Shirley-Untergrund abgezogen [113]. CoPc besteht vereinfacht aus vier Isoindoleinheiten, welche über Stickstoff miteinander verbunden sind. Aus der folgenden Überlegung ergeben sich wiederum zwei verschiedene Kohlenstoff Atome, wobei der eine Kohlenstoff jener ist, welcher direkt mit zwei Stickstoff Atomen gebunden ist und im Rahmen der Arbeit als C2 (Pyrrol-Kohlenstoff) bezeichnet wird. Dabei ist ein Stickstoffatom in der Isoindoleinheit und das zweite ist das Stickstoffatom in der Aza-Brücke, welches jeweils zwei Isoindoleinheiten miteinander verbindet. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität von Kohlenstoff (2,5) und Stickstoff (3,1) ergibt sich in erster Näherung eine Verschiebung der Elektronendichte zum Stickstoff hin. Somit wer-

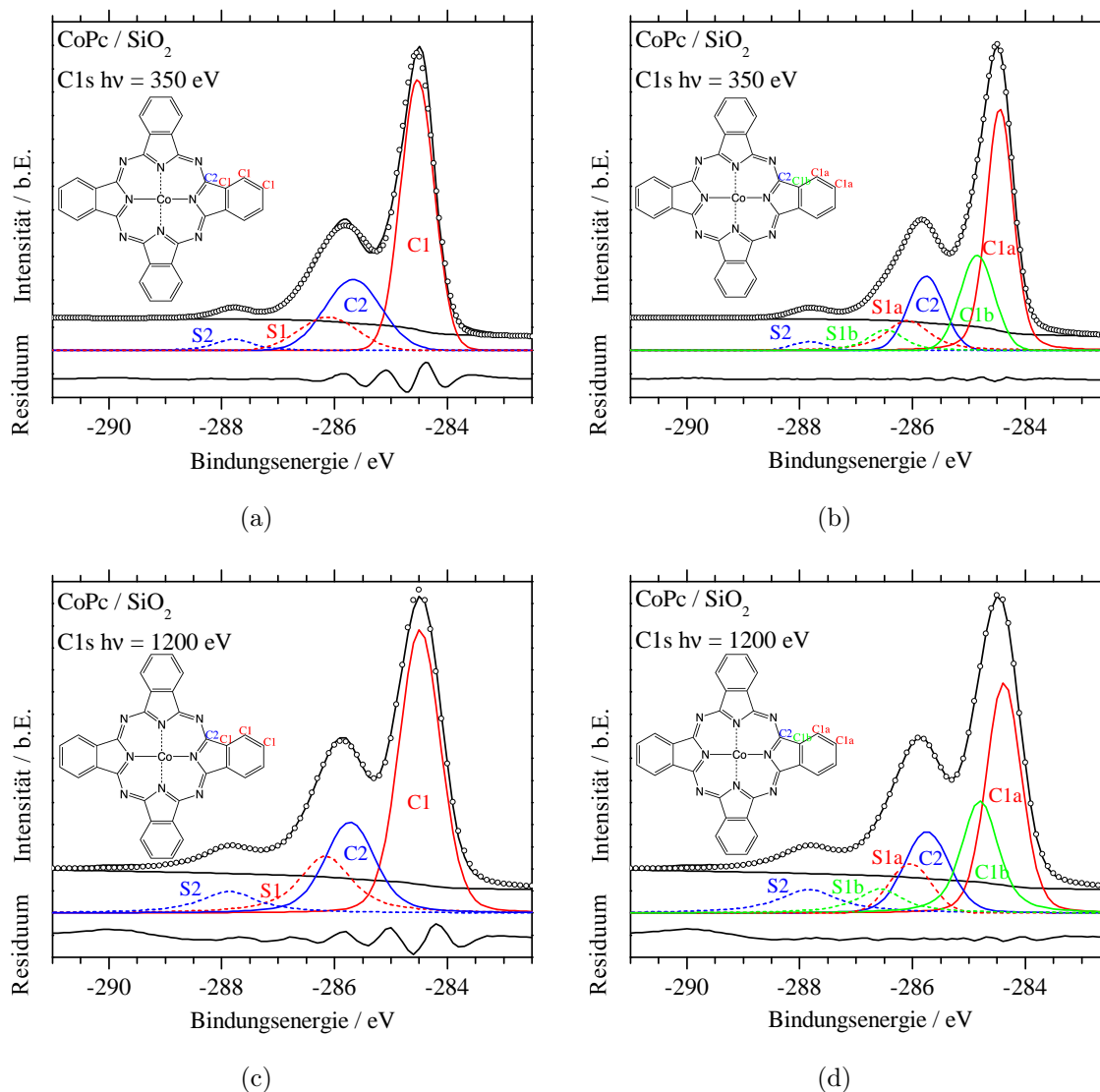


Abbildung 5.2: C1s-Rumpfniveau gemessen mit 350 eV (a, b) und 1200 eV (c, d), Fit jeweils mit zwei (a, c) bzw. drei (b, d) Hauptkomponenten und einem Satelliten pro Hauptkomponente

den die C1s-Elektronen an diesem Kohlenstoff weniger stark abgeschirmt, was zu einer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien im C1s-Spektrum führt [114]. Die restlichen Kohlenstoffatome in der Isoindol-Einheit besitzen keinen Stickstoff oder andere Atome mit unterschiedlicher Elektronegativität als chemischen Nachbarn, womit sie in erster Näherung chemisch äquivalent sind und keine Unterscheidung möglich ist. Letztere werden mit C1 bezeichnet. Aus dieser Überlegung ergibt sich ein Verhältnis von 3:1 zwischen den Komponenten C1 und C2 (siehe Inset in 5.2(a,c)). Um das Verhältnis zwischen diesen Komponenten quantitativ zu bestimmen ist es notwendig die dazugehörigen Satelliten (S1 und S2) mit zu berücksichtigen. Dabei sind S1 bzw. S2 die Shake-up-Satelliten der Komponente C1 respektive C2. Die Satelliten sind die Folge eines zusätzlichen Photoemissionsprozesses, bei welchem ein weiteres Elektron aus dem Valenzband beteiligt ist. Im

Falle von CoPc handelt es sich dabei um ein Elektron aus dem HOMO, welches ins LUMO angeregt wird. Die Energiedifferenz zwischen der Hauptkomponente und dem jeweiligen Satelliten entspricht dabei in etwa dem HOMO-LUMO-Abstand im CoPc. Der Shake-up Satellit zur Komponente C1 äußert sich im Spektrum durch eine Schulter bei -286,17 eV, wobei der Satellit S2 bei -287,8 eV deutlich zu erkennen ist. In Abb. 5.2(a), 5.2(c) ist deutlich zu erkennen, dass das Fitten mit zwei Hauptkomponenten zu keinem guten Ergebnis führt, erkennbar an dem Residuum (Standartabweichung = 251,5) unterhalb des Graphen. Eine Verbesserung der Peak-Zerlegung kann erreicht werden, wenn die Hauptkomponente C1 in zwei Teilkomponenten zerlegt wird. Hintergrund dafür ist die Nichtgleichbehandlung der Kohlenstoffatome im Benzen-Teil der Isoindoleinheit, was zu einer Unterteilung in Kohlenstoffatome gebunden an Wasserstoff (C1a) bei -284,4 eV und Kohlenstoffatome die sowohl zum Benzen-Ring als auch zum Pyrrol-Ring (C1b) bei einer Bindungsenergie von -284,8 eV gehören, führt. Dadurch ergeben sich anstatt einer Komponente C1 die beiden Teilkomponenten C1a und C1b. Eine Peak-Zerlegung mit drei Hauptkomponenten ist in Abb. 5.2(b), 5.2(d) für eine Anregungsenergie von 350 eV respektive 1200 eV gezeigt. Zusätzlich zur dritten Kohlenstoffkomponente wurde auch ein entsprechender Satellit bei der Zerlegung berücksichtigt. Durch diese Berücksichtigung kommt es zu einer deutlich besseren Übereinstimmung zwischen dem Fit und den Rohdaten, was wiederum am Residuum (Standartabweichung = 52,5) zu erkennen ist. Diese Art von Zerlegung wurde ebenfalls in der Literatur für ZnPc verwendet [115]. Eine zweite Erklärung der leichten Asymmetrie der Peaks bei -284,5 eV ist eine Schwingungsverbreiterung [115, 116]. Das Verhältnis der beiden Teilkomponenten C1a und C1b inklusive ihrer Satelliten sollte im stöchiometrischem Fall 2:1 (siehe Inset Abb. 5.2(b,d)) betragen. Insgesamt ergibt sich wiederum ein Verhältnis von 3:1 zwischen den Komponenten $(C1a+C1b+S1a+S1b)/(C2+S2)$. Aufgrund der besseren Übereinstimmung mit den Rohdaten werden im folgenden nur die Daten aus der Peak-Zerlegung mit drei Hauptkomponenten betrachtet. Eine Darstellung der einzelnen Verhältnisse zwischen den Komponenten und deren Abstände ist in Tabelle 5.2 zu finden. Was als erstes auffällt, ist die Übereinstimmung des Abstandes zwischen Hauptkomponente und jeweiligen Satellit bei den beiden verschiedenen Anregungsenergien. Des Weiteren sind die Verhältnisse zwischen den Teilkomponenten C1a und C1b und den jeweiligen Satelliten mit einem Wert von 2,1:1 bei 350 eV und 1,9:1 bei 1200 eV nahe am stöchiometrischem Wert von 2:1. Ein großer Unterschied besteht jedoch in dem Verhältnis zwischen den Komponenten C1a+C1b und C2 mit den jeweiligen Satelliten bei den beiden Anregungsenergien. Bei 1200 eV Anregungsenergie ergibt sich ein Wert von 2,9:1, welcher nah am stöchiometrischem Wert von 3:1 liegt. Bei einer Anregungsenergie von 350 eV beträgt jedoch das Verhältnis etwa 4,3:1. Damit ergibt sich eine Verschiebung der Intensität zu den Teilkomponenten C1a und C1b. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für ZnPc auf Gold gefunden, welche eine überwiegend stehende Geometrie zeigen [117].

In Abb. 5.3 ist das N1s Rumpfniveau mit einer Anregungsenergie von 450 eV (a) re-

Tabelle 5.2: Abstände, Bindungsenergien und Verhältnisse der Kohlenstoffkomponenten in den CoPc SR-XPS-Daten

| | 350 eV | 1200 eV |
|---|---------|---------|
| Bindungsenergie in eV | | |
| C1 | -284,5 | -284,5 |
| C2 | -285,7 | -285,7 |
| C1a | -284,45 | -284,4 |
| C1b | -284,85 | -284,8 |
| Abstand in eV | | |
| C1a - S1a | 1,6 | 1,6 |
| C1b - S1b | 1,64 | 1,7 |
| C2 - S2 | 2,1 | 2,1 |
| Verhältnis | | |
| $(C1a+C1b+S1a+S1b)/(C2+S2)$ theor. Wert: 3:1 | 4,3:1 | 2,9:1 |
| $(C1a+S1a)/(C1b+S1b)$ theor. Wert: 2:1 | 2,1:1 | 1,9:1 |

spektive 1200 eV (b) gezeigt. Das Spektrum wurde mit Hilfe von zwei Komponenten und einem Shirley Untergrund gefittet. Dabei entsprechen den beiden Komponenten N1 bei -398,64 eV bzw. N2 bei -399,04 eV die Stickstoffatome welche mit dem Cobalt Zentralatom gebunden bzw. komplexiert sind respektive die Stickstoffatome in den Aza-Brücken zwischen den einzelnen Isoindol-Einheiten. Die Energiedifferenz zwischen beiden beträgt bei den jeweiligen Anregungsenergien 0,4 eV. Im CuPc hingegen ist es möglich das N1s-Spektrum mit nur einer Komponente oder mit zwei Komponenten mit relativ gleicher Bindungsenergie zu fitten [118, 119]. Der Unterschied zum CuPc entsteht durch die stärkere Wechselwirkung des Cobaltatoms mit den Stickstoffatomen, genauer dem stärkeren Charge Transfer vom Stickstoff zum Cobalt im Vergleich zum Kupfer. Eine ähnliche Verschiebung von etwa 0,3 eV ist ebenfalls in DFT-Rechnungen für FePC beobachtet worden [120]. Diese Beobachtung wird zusätzlich durch die Metal-Pc Bindungsenergie bestätigt. Letztere hat einen Wert von 10,49 eV für CoPc respektive 6,96 eV für CuPc [51].

Das Verhältnis von N1 zu N2 Atomen beträgt 1:1 im CoPc Molekül. Bei 450 eV Anregungsenergie beträgt das Verhältnis der Flächen unter den Peaks von N1 und N2 etwa 0,9:1 während es bei 1200 eV genau 1:1 entspricht. Zusätzlich zu den beiden Hauptkomponenten sind wiederum Satellitenstrukturen zu erkennen. Dabei ist es möglich das Spektrum bei 450 eV mit nur einem Satelliten bei -400,65 eV Bindungsenergie zu fitten, während bei 1200 eV Anregungsenergie noch ein weiterer schwacher Satellit bei -402,58 eV auftritt. Die Abstände zur Hauptlinie betragen dabei 1,8 eV für S1 respektive 3,6 eV für S2.

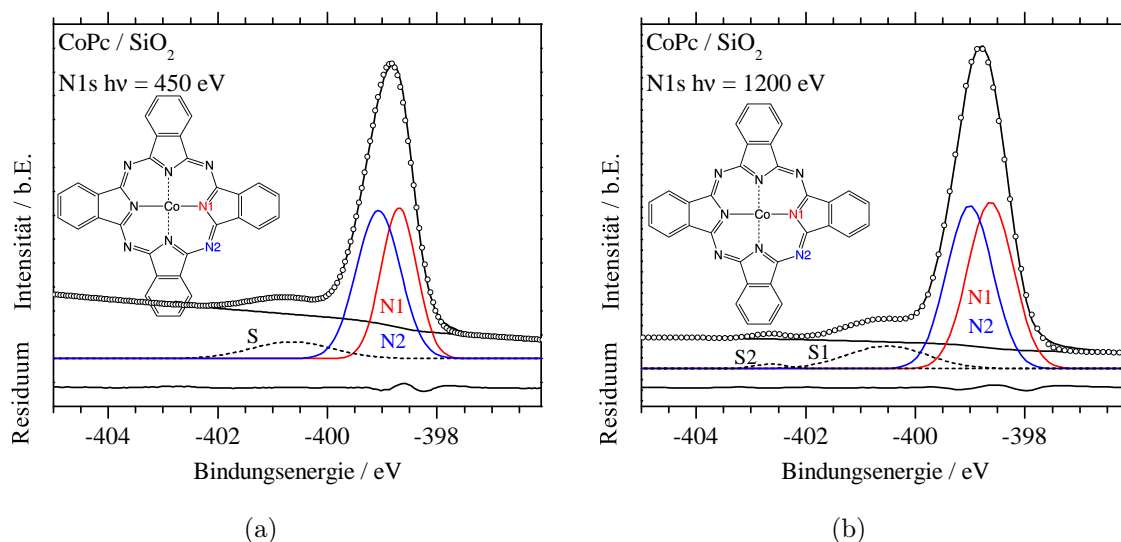


Abbildung 5.3: N1s-Rumpfniveau von CoPc gemessen mit 450 eV (a) und 1200 eV (b), Fit jeweils mit zwei Hauptkomponenten und einem (a) bzw. zwei (b) Satelliten

Das Co2p-Rumpfniveauspektrum von CoPc bei 1000 eV bzw. 1200 eV Anregungsenergie ist in Abb. 5.4 gezeigt. Bei Bindungsenergien von -780,3 eV bzw. -795,9 eV befinden sich das Co2p_{3/2} respektive Co2p_{1/2} Rumpfniveau. Die Bindungsenergie stimmt mit der von Co(II) in Oxiden überein, wobei aber die bekannte Satellitenstruktur bei Bindungsenergien größer als -784 eV nicht vorhanden ist. Die energetische Aufspaltung der beiden Rumpfniveaus beträgt 15,6 eV. Letztere Aufspaltung und die oben genannten Bindungsenergien sind charakteristisch für Co⁺² in CoO. Diese Oxidationsstufe liegt auch im Cobalt des CoPc vor. Bei etwa 2 eV kleinerer Bindungsenergie befindet sich im Co2p_{3/2} ein weiterer Peak, welcher bei 1200 eV Anregungsenergie eine kleinere Intensität aufweist als bei 1000 eV. Ebenso befindet sich bei etwa 2 eV höherer Bindungsenergie eine Schulter im Co2p_{3/2}-Rumpfniveau, welche bei 1200 eV etwas schärfer ausgeprägt ist. Solche Co2p_{3/2}-Spektren sind für dünne Schichten von CoPc auf Goldfolie [121] und ebenfalls bei COTPP (Cobalt(II)tetratolylporphyrin) auf Silber beobachtet worden [122]. Die Erklärung dafür ist eine Kopplung zwischen den Co3d Orbitalen und Metall s-Type Wellenfunktionen des Substrates (Gold, Silber), was zu einem Charge-Transfer vom Substrat ins Cobalt führt. Schmid et al. zeigen für CoPc auf Silber ebenfalls solche Strukturen und interpretieren die beiden Peaks mit diamagnetischem Co [123]. Das Co2p_{1/2}-Rumpfniveau besteht im großen und ganzen aus einem Peak mit einem zusätzlichen Peak bei 2,7 eV kleinerer Bindungsenergie. Der Abstand zwischen den beiden Peaks bei kleineren Bindungsenergien vom Co2p_{3/2} und Co2p_{1/2} beträgt 14,9 eV. Dieser Abstand entspricht in etwa dem Abstand der Rumpfniveaus in metallischem Cobalt, was darauf schließen lassen kann, dass es sich auch um metallisches Cobalt handeln kann, welches beim Sublimieren von CoPc entstanden ist. Aufgrund der geringen Temperatur beim Herstellen der Proben sollten keine

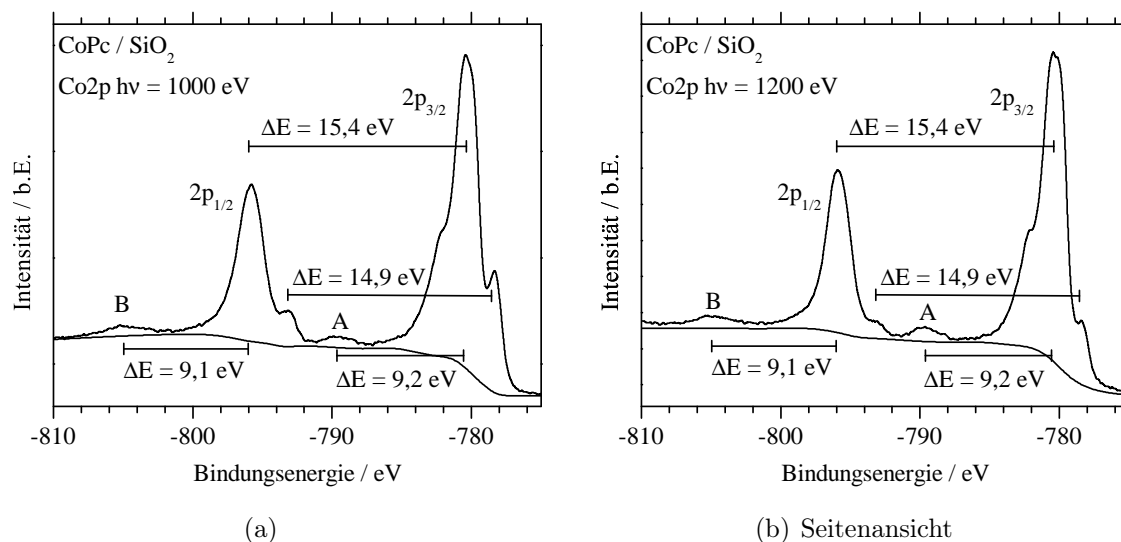


Abbildung 5.4: Co2p-Rumpfniveau von CoPc gemessen mit 1000 eV (a) und 1200 eV (b)

metallischen Cobalt-Komponenten entstehen. Des Weiteren befinden sich bei 9,2 eV bzw. 9,1 eV höherer Bindungsenergie bezogen auf die beiden Hauptlinien jeweils ein Satellit (A,B).

Das Valenzband bei einer Anregungsenergie von 90 eV ist in Abb. 5.5(a) gezeigt. Der Untergrund wurde im Bereich der Fermienergie auf null gesetzt. Die Bezeichnung der Peaks A-H erfolgte in Anlehnung an Kessler [124] und Maslyuk et al. [114]. Die Peaks können dabei in zwei Gruppen geteilt werden: erstens die Peaks A, B, D, E und G, welche aus zwei bis drei Komponenten bestehen und zweitens die Peaks C, F und H, welche nur eine Komponente aufweisen. Dabei ist Peak A äquivalent mit dem HOMO, die beiden Peaks B und C werden dem HOMO-1 zugeordnet und das HOMO-2 entspricht dem Peak D. Mit Messungen unterschiedlicher Polarisierung kann zwischen π - und σ -Zuständen unterschieden werden. Letzteres wurde von Maslyuk et al. [114] für CoPc auf Gold und von Ahlund [120] für FePc auf Si(001) durchgeführt und sie kamen zu folgenden Ergebnissen. Im Fall von liegenden Molekülen und einer Polarisierung parallel zur Flächennormalen kommt es bei den Zuständen, welche sich bei höherer Bindungsenergie in den Peaks B, D, E und G befinden (B3, D2, E2, G2) zu einer Intensitätszunahme. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass diese Zustände π -Charakter besitzen. Die Zustände bei kleineren Bindungsenergien (B2, D1, E1, G1) in den oben genannten Peaks sind intensiver, wenn die Polarisierung senkrecht zur Flächennormalen ist. Aus diesen Grund kann solchen Zuständen eine σ -Symmetrie zugeordnet werden. Der Peak B1 ist eine Mischung aus π - und σ -Beiträgen. Für den Peak A ergibt sich jedoch eine entgegengesetzte Beobachtung. Die Zustände bei kleinerer Bindungsenergie (A1) besitzen Beiträge von π -Orbitalen, während die Zustände bei höheren Bindungsenergie (A2) σ -Charakter ausweisen. Maslyuk et al. [114] berechnen mittels DFT die partiellen Zustandsdichten im Valenzband, auf-

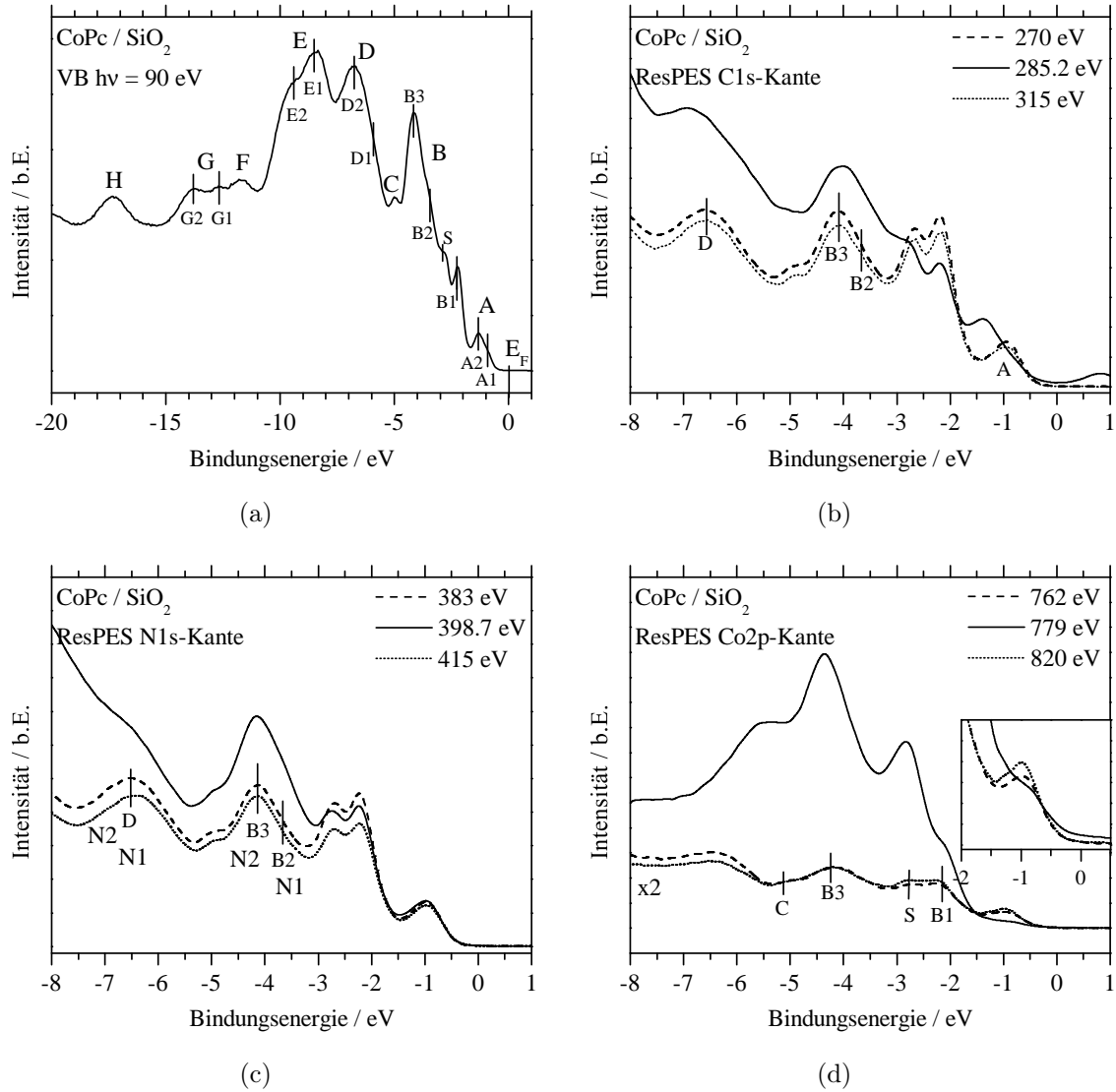


Abbildung 5.5: VB Spektrum bei 90 eV (a), sowie ResPES Spektren an der C1s (b), N1s (c) und Co2p (d) Kante mit einer Anregungsenergie jeweils vor, auf und hinter der ersten Resonanz von CoPc

geteilt in Cobalt-, Kohlenstoff- und Stickstoffbeiträge. Dabei unterscheiden sie ebenfalls zusätzlich zwischen dem Kohlenstoff im Benzen und dem Pyrrol-Kohlenstoff, sowie den beiden unterschiedlichen Stickstoffatomen. Anhand der Ergebnisse lassen sich die Zustände im Peak A dem Kohlenstoff zuordnen. Genauer gesagt dominieren hier die Beiträge vom Pyrrol-Kohlenstoff. Die Zustände im HOMO-1 sind eine Superposition aus Zuständen vom Benzen-Kohlenstoff, Cobalt und den beiden Stickstoffatomen. Die Zustände bei höheren Bindungsenergie (D, E, F, G und H) bestehen jeweils aus Beiträgen vom Kohlenstoff und vom Stickstoff, wobei alle Peaks von den Kohlenstoffzuständen dominiert werden.

Um diese Beobachtungen zu bestätigen, wurden resonanten Photoemissionsspektren an den drei Kanten, C1s, N1s und Co2p aufgenommen. Dabei wurde an jeder der drei Kanten

jeweils drei Anregungsenergien gewählt, die vor der eigentlichen Absorption, genau auf der Absorption und weit hinter der Absorption liegen. Alle Spektren wurden im Bereich der Fermienergie auf null gesetzt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 5.5(b)-5.5(d) gezeigt. An der C1s-Kante (Abb. 5.5(b)) ist ein resonantes Verhalten der Zustände in den Peaks A, B2, B3 und D bei einer Anregungsenergie von 285,2 eV zu beobachten. Das Verhalten bei Resonanz ist in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen von Maslyuk et al. [114] und Bialek et al. [125], welche eine dominante Rolle der Kohlenstoffzustände in den vorher genannten Peaks zeigen. Zusätzlich kommt es zu einer Verschiebung des HOMO um etwa 0,4 eV zu höheren Bindungsenergien. Vor und hinter der Resonanz sind die Spektren etwa identisch, was zu erwarten ist.

Die Ergebnisse an der N1s Kante sind in Abb. 5.5(c) gezeigt. Bei einer resonanten Anregungsenergie von 398,7 eV zeigen nur die Zustände der Peaks B2, B3 und D eine Intensitätserhöhung. Alle weiteren Peaks zeigen mehr oder weniger keine resonanten Effekte. Diese Beobachtungen sind wiederum in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen der partiellen Zustandsdichten. Die Zustände des Stickstoff N1 liegen bei einer Bindungsenergie von etwa -3 eV bzw. -7 eV und die Zustände des Stickstoff N2 bei etwa -4 eV mit einer Schulter bei -5 eV respektive bei etwa -7,5 eV. Dabei ist zu beachten, dass bei kleineren Bindungsenergien die Beiträge vom N2 Stickstoff dominieren und bei höheren Bindungsenergie solche vom Stickstoff N1. Vor diesem Hintergrund lassen sich resonanten Effekte noch weiter unterteilen. Die resonante Erhöhung bei -4,3 eV stammt somit vom N2-Stickstoff und jene bei -7 eV Bindungsenergie hauptsächlich vom N1-Stickstoff, wobei bei höheren Bindungsenergien wiederum auch Beiträge vom Stickstoff N2 einfließen.

In Abb. 5.5(d) sind die Ergebnisse der ResPES an der Co2p-Kante gezeigt. Die Spektren vor und nach der Resonanz sind jeweils mit dem Faktor zwei skaliert. Im kleinen Bild ist ein Ausschnitt des HOMO gezeigt, in dem alle Spektren nicht skaliert sind. Die resonante Anregungsenergie von 779 eV entspricht dabei der Anregung vom Co2p_{3/2}-Rumpfniveau in unbesetzte Co3d-Zustände mit t_{2g} Symmetrie. Im Bereich zwischen -2 eV und -7 eV Bindungsenergie kommt es zu sehr starken resonanten Effekten, was ebenfalls von Peisert et al. [126] bei ResPES Messungen beobachtet wurde. Die Resonanz tritt damit nur bei den Peaks B1, B3, C und dem Feature zwischen B1 und B2 (mit S gelabelt) in Abb. 5.5(a) auf. In diesem Energiebereich befinden sich in den Rechnungen jeweils die Cobalt-Zustände. Somit sind die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen in der Literatur. Die Stärke der Resonanz im Vergleich mit den Resonanzen an der C1s- und N1s-Kanten lässt sich ebenfalls mit den Rechnungen von Bialek et al. [125] begründen, welche eine 3,5 mal größere Zustandsdichte (Zustände/eV·Atom·Spin) für Cobalt im Vergleich zu Kohlenstoff und Stickstoff ermittelt haben. Zusätzlich kann es im Bereich größer -7 eV Bindungsenergie zu Beiträgen vom Cobalt-LVV-Auger kommen.

5.1.1.2 XAS-Ergebnisse

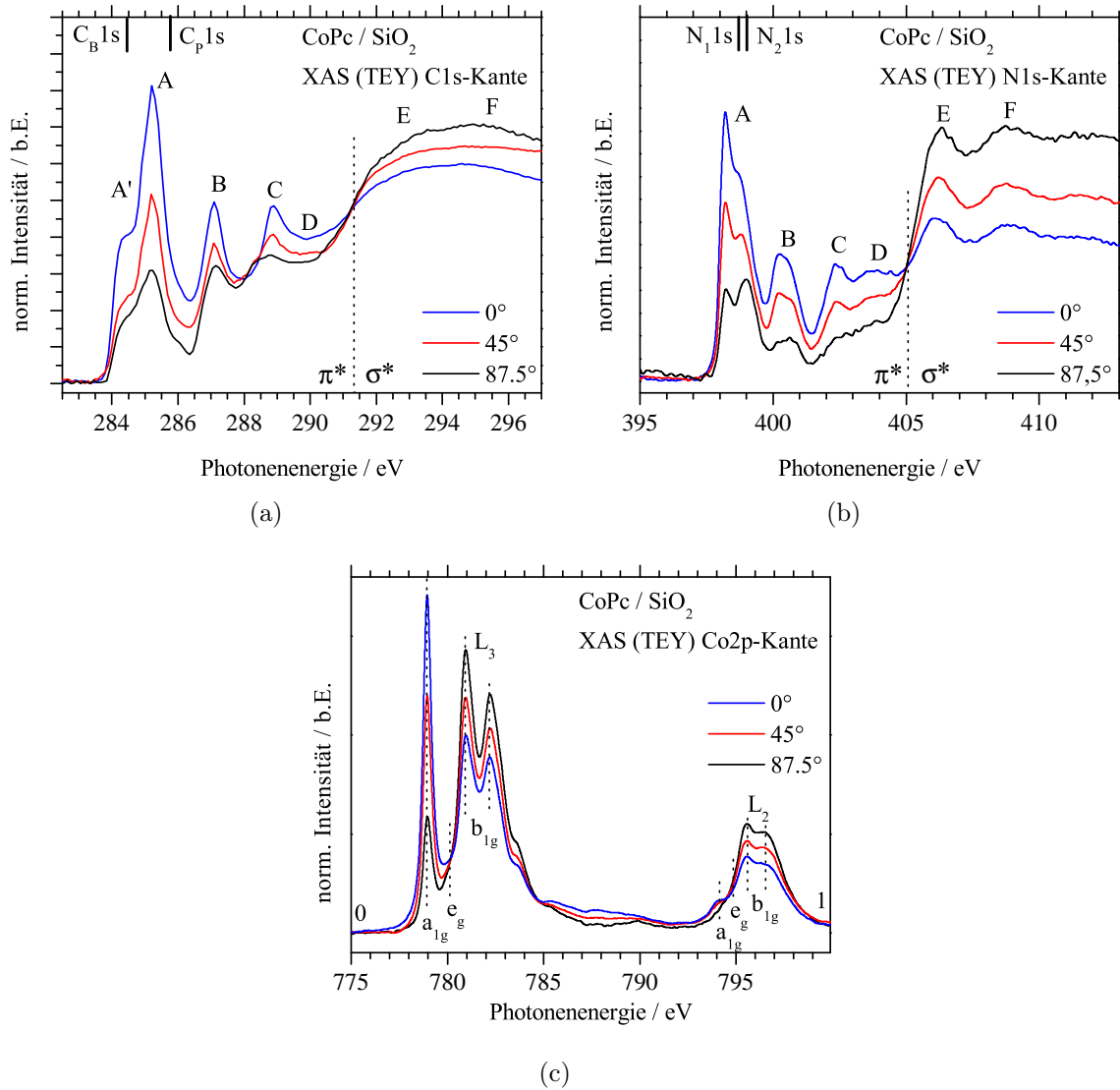


Abbildung 5.6: XAS Spektren von CoPc an der C1s- (a), N1s- (b) und Co2p- (d) Kante. Die Spektren wurden im TEY-Modus aufgenommen

In Abb. 5.6 sind die XAS-Spektren, gemessen im TEY-Modus, an der C1s-, N1s- und Co2p-Kante gezeigt. Es wurde jeweils bei einem Winkel von 0°, 45° respektive 87,5° bezogen auf die Oberflächennormale gemessen. In allen drei Spektren finden sich mehrere Absorptions-Peaks, welche im folgenden näher betrachtet werden. Im C1s XAS Spektrum in Abb. 5.6(a) sind sechs Haupt-Peaks zu erkennen (A-F), wobei der Peak A bei 285,2 eV noch eine Schulter bei einer Photonenenergie von 284,4 eV aufweist (A'). Die Zuordnung der Peaks erfolgte in Anlehnung an Bett et al. [127]. Die Schulter A' wird einem Übergang vom Kohlenstoffatom im Benzen-Ring in unbesetzte π^* -Zustände zugeordnet, wohingegen A einen Übergang vom Pyrrol-Kohlenstoff in leere π^* -Zustände darstellt. Aufgrund der Stöchiometrie (siehe Abb. 5.2) würde erwartet werden, dass Peak A' eine größere Inten-

sität aufweist. Dass selbiges nicht der Fall ist, lässt darauf schließen, dass das LUMO einen dominanten Beitrag von den Pyrrol-Ringen besitzt. Auffällig ist ebenso die Energiedifferenz zwischen Peak A und der Bindungsenergie des Pyrrol-Kohlenstoffs (C_{P1s} in Abb. 5.6). Es ergibt sich eine Differenz von etwa 0,5 eV. Eine weiterführende Diskussion findet sich im Kapitel 6.1.1. Ähnliche Differenzen wurden für dünne CoPc-Filme auf Gold [127] und CuPc [128] gefunden. Die weiteren Features B, C, D bei Photonenenergien von 287,1 eV, 288,9 eV respektive 290 eV sind Übergänge in LUMO+n Zustände. Die Zuordnung dieser Übergänge ist noch nicht endgültig geklärt [129, 130]. Calabrese et al. [128] und Betti et al. [127] folgen der Meinung von Molodtsova et al. [130], welche den Peaks B-D hauptsächlich Übergänge, aufgrund der Ähnlichkeit zum N1s-XAS-Spektrum, aus dem Pyrrol-Kohlenstoff zuordnen. Die Peaks E und F ergeben sich aufgrund von Anregungen in leere σ^* -Zustände des Kohlenstoffs. Des Weiteren ist ein klarer Dichroismus zu erkennen, welcher auf eine geordnete Struktur der CoPc-Moleküle hindeutet. So zeigen die π^* -Zustände eine Verringerung in ihrer Intensität, wenn bei streifendem Einfall (\vec{E} parallel zur Flächennormalen) gemessen wird. Im Gegensatz dazu zeigen dann die σ^* -Zustände erwartungsgemäß eine Zunahme in der Intensität, aufgrund der Orthogonalität zwischen den π^* - und σ^* -Zuständen.

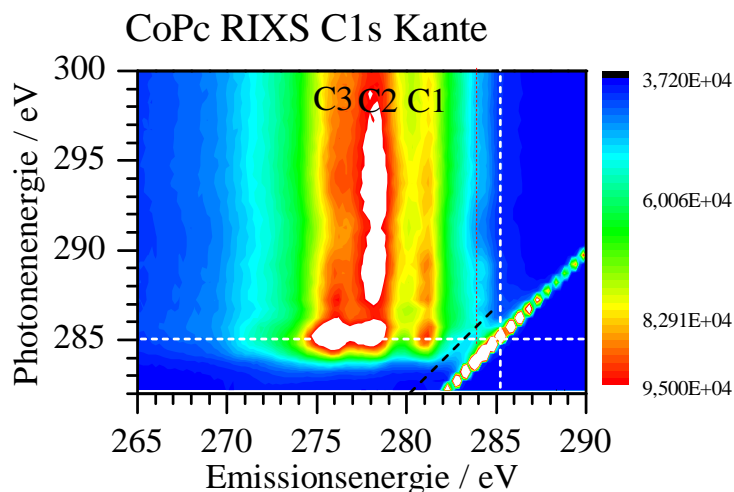
Das N1s-XAS-Spektrum ist in Abb. 5.6(b) gezeigt. Die Zuordnung der Absorptions-Peaks erfolgte in Anlehnung an das Kohlenstoff-XAS-Spektrum. Die Übereinstimmung in der Energie-Position bezogen auf die Absorptionskante und die Form der Peaks A-D im Vergleich mit der C1s-Kante deuten darauf hin, dass die leeren π^* -Zustände des Pyrrol-Rings gleichzeitig Endzustände für elektronische Übergänge aus dem C1s- sowie der N1s-Rumpfniveau sind. Die Abwesenheit von Peak A' an der N1s-Kante bestätigt diese Annahme, da diesem Peak Übergänge in leere π^* -Zustände lokalisiert am Benzen-Ring zugeschrieben werden. Ebenso wie an der C1s-Kante ist auch an der N1s-Kante eine Differenz zwischen der Bindungsenergie der zwei nichtäquivalenten Stickstoffatome (angedeutet durch die beiden Markierungen) und dem scharfen Absorptions-Peak bei 398,2 eV von etwa 0,5 eV vorhanden. Trotz der Delokalisierung der elektronischen Ladung auf den Macrozyklen des Phthalocyaninemoleküls kann darauf geschlossen werden, dass die excitonische Anregung stärker auf dem Pyrrol-Ring als auf dem Benzen-Ring, wo ein excitonischer Effekt vernachlässigbar ist, lokalisiert ist. Aus diesem Grund ist die excitonische Anregung sowohl an der C1s- als auch an der N1s-Kante sichtbar. Es ist ebenso wie an der C1s-Kante ein Dichroismus zu erkennen. Dabei kommt es bei streifendem Einfall gleichfalls zu einer Verringerung der Intensität der Übergänge in π^* -Zustände und zu einer Zunahme der Intensität der σ^* -Übergänge. Letztere Effekt wurde bei verschiedenen Phthalocyaninen auf unterschiedlichsten Substraten beobachtet [131]. Dabei trat ein besonders starker Dichroismus bei Proben auf, welche eine hochgradig geordnete Struktur aufwiesen. Hierbei wurden entweder liegenden Molekülen auf Au(100) Einkristallen oder stehenden Moleküle auf Gold Folie beobachtet. Somit ist auch der Dichroismus an der

N1s-Kante ein Indikator für ein geordnetes Wachstum der Phthalocyanine-Moleküle.

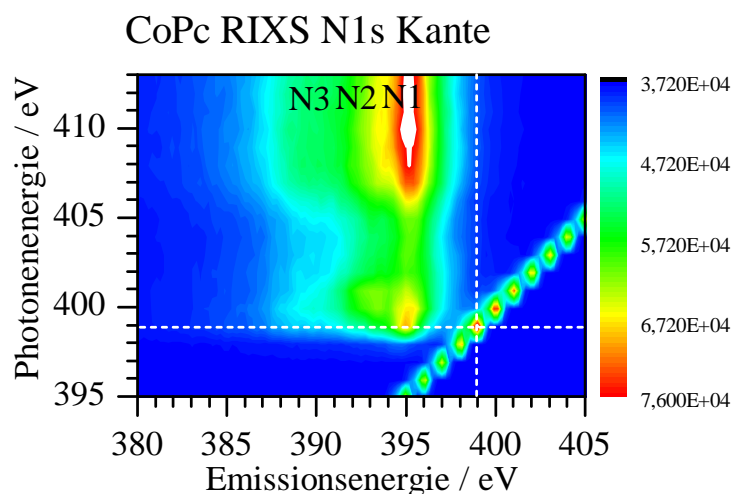
In Abb. 5.6(c) sind die entsprechenden XAS-Messungen an der Co2p-Kante gezeigt. Die Zuordnung der unbesetzten Cobalt-Zustände ist relativ schwierig. Das Cobaltatom befindet sich im CoPc in einer D_{4h} -Symmetrie. Dadurch kommt es zu einer Aufspaltung in drei Singlets (b_{2g} , a_{1g} , b_{1g}) und einem Doublet (e_g). Die reduzierte Symmetrie sorgt dabei für eine Erhöhung der Energie des leeren b_{1g} -Zustandes mit $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie [132, 133]. Während letzteres Orbital mit den π -Orbitalen des Stickstoffs hybridisiert, sind die a_{1g} (d_{z^2}), b_{2g} (d_{xy}) und die beiden e_g (d_{zy} , d_{xz}) hauptsächlich am zentralen Cobaltatom lokalisiert. Da Cobalt sieben Elektronen in der d-Schale besitzt sind diese im low-Spin Fall auf die b_{2g} , e_g und a_{1g} , wobei letzteres nur einfach besetzt ist, verteilt. Somit können die Übergänge anhand dieses einfachen Modells zugeordnet werden. Aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung kommt es zu einer Aufspaltung des Spektrums in eine L_3 - und eine L_2 -Komponente, wobei letztere bei höheren Anregungsenergien auftritt. Die scharfe Struktur bei 779 eV wird einem Übergang vom Co2p ins einfach besetzte a_{1g} zugeordnet. Bei einer Anregungsenergie von 782 eV befindet sich eine Doublett-Struktur mit einer Aufspaltung von 1,3 eV. Letzteren beiden werden Übergänge in b_{1g} -Orbitale des Cobalt zugeordnet. Zwischen den oben genannten Übergängen befindet sich eine kleine Schulter bei 780,1 eV, welcher in Anlehnung an Beobachtungen im FePc Übergängen in e_g -Zustände zugeschrieben werden. Im FePc findet sich jedoch zusätzlich bei kleineren Anregungsenergien noch ein Übergang. Bei einer Anregungsenergie von 796 eV kommt es zu Übergängen aus dem Co2p_{1/2} Rumpfniveau. In Anlehnung an die L_3 -Kante lassen sich hier die gleichen Übergänge zuordnen, wobei die energetische Aufspaltung der b_{1g} -Zustände um 0,3 eV kleiner ist als an der L_3 -Kante. Ebenso ist die Energiedifferenz zwischen dem Übergang in a_{1g} - und den Übergängen in b_{1g} -Zustände um 0,6 eV verringert. Wie auch in den C1s- und N1s-Spektren ist an der Co2p-Kante ein klarer Dichroismus zu erkennen. Bei streifendem Einfall kommt es zu einer Verringerung der Intensität der Übergänge in a_{1g} -Zustände, während gleichzeitig eine Erhöhung der Intensität der Übergänge in b_{1g} -Zustände erfolgt. Letzterer Effekt ist sowohl an der L_3 - als auch an der L_2 -Kante zu beobachten.

5.1.1.3 RIXS-Ergebnisse

In Abb. 5.7 sind die RIXS-Messungen an der C1s- und N1s-Kante gezeigt. Die Anregungsenergie an der C1s-Kante wurde zwischen 282 eV und 300 eV variiert. Es ist deutlich der elastische Kanal (Photonenenergie = Emissionsenergie) als Resultat der elastischen Streuung unter einem Winkel von 45° zu erkennen. Parallel zum elastischen Kanal verläuft eine weitere Linie unter dem Winkel von 45° . Letztere entsteht aufgrund eines Raman-Verlustes. Die Energiedifferenz zwischen dem Raman-Verlust und dem elastischen Kanal beträgt 2 eV, was etwa dem HOMO-LUMO-Abstand im CoPc entspricht. Des Weiteren sind drei markante Features, bezeichnet mit C1 (281 eV), C2 (278 eV) und C3 (276 eV)



(a)



(b)

Abbildung 5.7: 2D-RIXS Spektren von CoPc an der C1s- (a), N1s- (b) Kante; eingezeichnet sind jeweils die Position des LUMO (weiß) und der HOMO-LUMO Ramanverlust (schwarz)

zu erkennen. Die einzelnen Emissionen zeigen ein unterschiedliches Resonanzverhalten. Gemeinsam ist allen drei Emissionen, dass sie bei einer Anregungsenergie von 285,2 eV ihr Maximum zeigen. Letztere Anregungsenergie fällt mit der Energie des Peaks A im XAS-Spektrum in Abb. 5.6(a) zusammen. Bei dieser Anregungsenergie ist die Intensität der Emission C3 die stärkste, gefolgt von C2 und C1 ist schließlich die schwächste der drei Emissionen (Abb. 5.8(a)). Beim Übergang zu höheren Anregungsenergien verschieben sich die Intensitätsverhältnisse zugunsten der Emission C2. So ist bei einer nicht resonanten Anregungsenergie von 295,3 eV die Emission C2 die stärkste, wobei C3 und C1 fast die gleiche Intensität aufweisen. Diese Entwicklung lässt sich ebenfalls gut anhand der pFY-Spektren der drei Emissionen in Abb. 5.9(a) nachvollziehen. Zusätzlich zu den

drei Emissionslinien sind in Abb. 5.8(a) zwei weitere Features (A,B) zu erkennen, welche mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Dabei wird der Schulter A bei 283 eV die Emission aus dem HOMO zugeordnet in Übereinstimmung mit Ergebnissen an ZnPc [134], VOPc [135] sowie an CuPc [136]. Die zweite Schulter B bei einer Emissionsenergie von 284,1 eV ist bei einer resonanten Anregung als Schulter im elastischen Kanal zu erkennen, welche nur zwischen einer Anregungsenergie von 283,5 eV und 286 eV auftritt. In Abb. 5.7(a) ist der Verlauf dieser Emission bei zunehmender Anregungsenergie gut zu beobachten (rote Linie). Es ergibt sich eine Energiedifferenz von etwa 1,1 eV zur Energie des LUMO bei 285,2 eV.

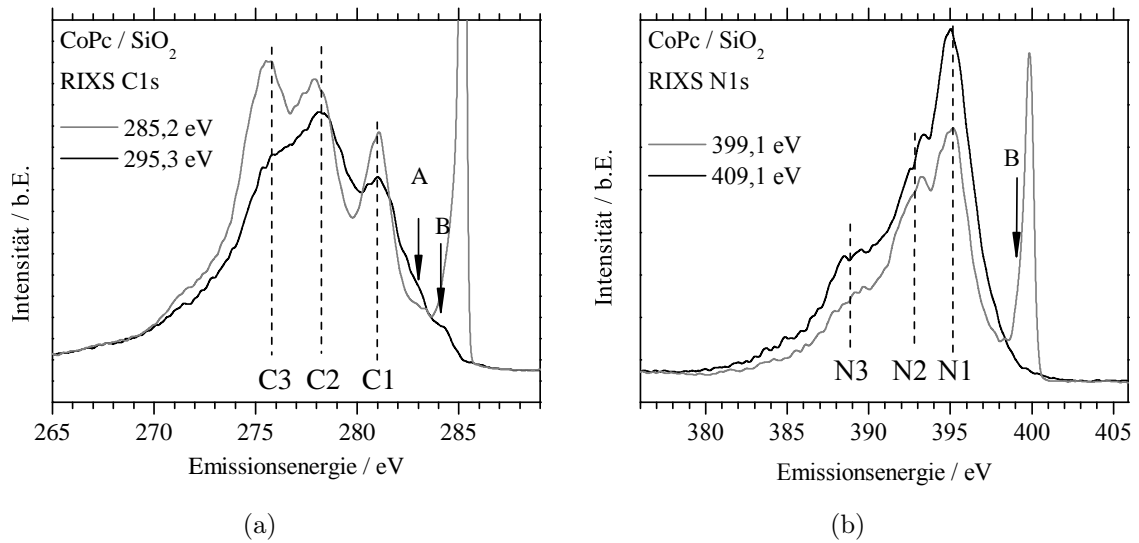


Abbildung 5.8: XES Spektren von CoPc an der C1s- (a) und N1s- (b) Kante. Es ist jeweils ein Spektrum auf der Resonanz (grau) und oberhalb der Resonanz (schwarz) gezeigt.

In Abb. 5.7(b) sind die RIXS Daten an der N1s-Kante gezeigt. Dabei betrug die Anregungsenergie zwischen 395 eV und 412 eV. Gleichfalls wie in den Daten an der C1s-Kante ist der Verlauf des elastischen Kanals unter einem Winkel von 45° zu finden. Das Emissionsspektrum weist wiederum drei Features auf. Letztere sind in Abb. 5.8(b) deutlicher zu erkennen. Die drei Emissionen N1, N2, N3 befinden sich dabei bei Emissionsenergien von 394,8 eV, 392,8 eV respektive 388,8 eV. In der 2D-Darstellung in Abb. 5.7(b) ist deutlich zu erkennen, dass die Emission N1 stets die höchste Intensität und die Emission N3 stets die niedrigste Intensität aufweist, unabhängig von der Anregungsenergie. Dieser Verlauf ist ebenfalls in den pFY-Spektren der einzelnen Emissionen in Abb. 5.9(b) zu erkennen. Die Emission aus dem HOMO ist an der N1s-Kante nicht zu beobachten, da selbiges nur aus Kohlenstoff-Zuständen besteht [114]. Es ist ebenfalls, wie an der C1s-Kante, eine Asymmetrie im elastischen Kanal an der Resonanz zwischen 396,5 eV und 399 eV Anregungsenergie zu erkennen (Schulter B).

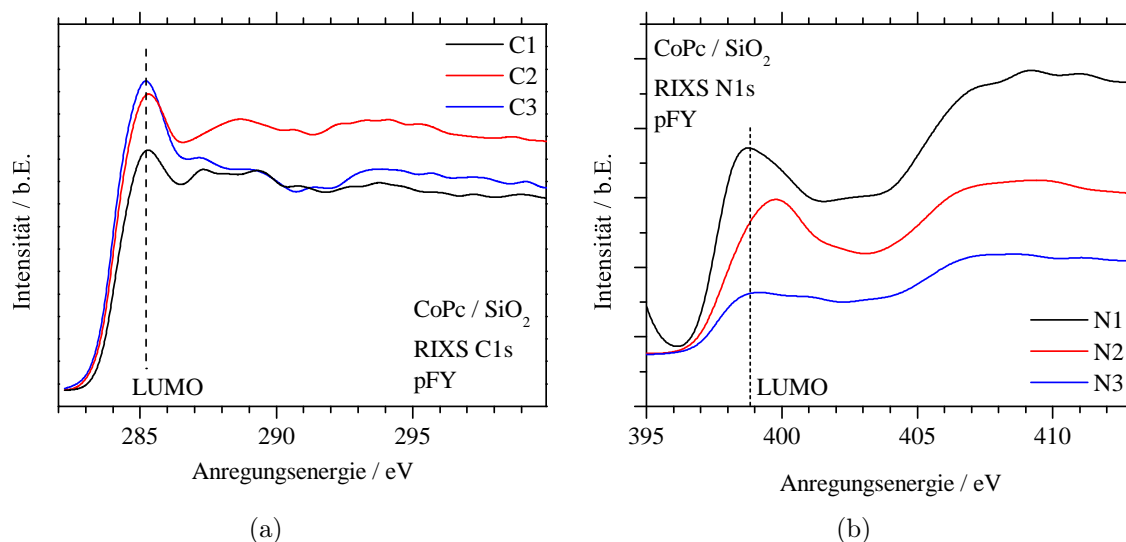


Abbildung 5.9: pFY Spektren von CoPc an der C1s- (a), N1s- (b) Kante. Die Spektren wurden jeweils auf den Emissionen C1/N1, C2/N2 und C3/N3 aus Abbildung 5.7 entnommen

5.1.1.4 EELS- und Ellipsometrie-Ergebnisse

In Abb. 5.10 sind die Ergebnisse aus den EELS- und Ellipsometrie-Messungen gezeigt. Die EELS-Messungen wurden bei einer Primärenergie der Elektronen von 50 eV durchgeführt und das FWHM betrug 120 meV. Das Spektrum in Abb. 5.10(a) zeigt die Verlustfunktion von CoPc bis zu einer Verlustenergie von 6,5 eV. Der elastische Peak bei 0 eV Verlustenergie wurde auf eins normiert. Für eine deutlichere Erkennbarkeit wurden die unelastischen Verluste mit einem Faktor von 40 versehen. Im Verlauf des Spektrums sind vier markante Features, bezeichnet mit A-D, zu erkennen. Die Zuordnung der Peaks erfolgte in Anlehnung an Leznoff et al. [22]. Bei einer Verlustenergie von 2,05 eV befindet sich der Peak A, welcher eine Schulter bei 1,85 eV Verlustenergie aufweist. Diesen beiden Features sind Übergänge aus dem HOMO ins LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$) und werden als Q-Band (siehe auch Abb. 3.4) bezeichnet. Die Aufspaltung, auch Davydov-Aufspaltung genannt, beträgt 0,2 eV und ist damit in guter Übereinstimmung mit Messungen an ZnPc [137]. Die Ursache der Aufspaltung sind Festkörper-Effekte (Exciton-Kopplung), welche zur Aufhebung der Entartung des e_{1g} -Orbitals (LUMO) führen. Aufgrund der unterschiedlichen Lage zweier benachbarter Moleküle (Dimer-Interaktion) kann es zu verschiedenen Resultaten in den optischen Spektren kommen. Liegen die angrenzenden Moleküle parallel zu einander ist nur der Übergang bei höheren Energien erlaubt und der bei niedrigerer Energie verboten. Somit ist eine Blauverschiebung im Spektrum zu beobachten. Bei einer „Kopf – an – Kopf“-Anordnung kommt es zur entgegengesetzten Beobachtung. Es tritt eine Rotverschiebung des Peaks auf und die Übergänge in den höherenergetischen Zustand sind verboten. Ordnen sich die Moleküle jedoch in einer zueinander geneigten Struktur

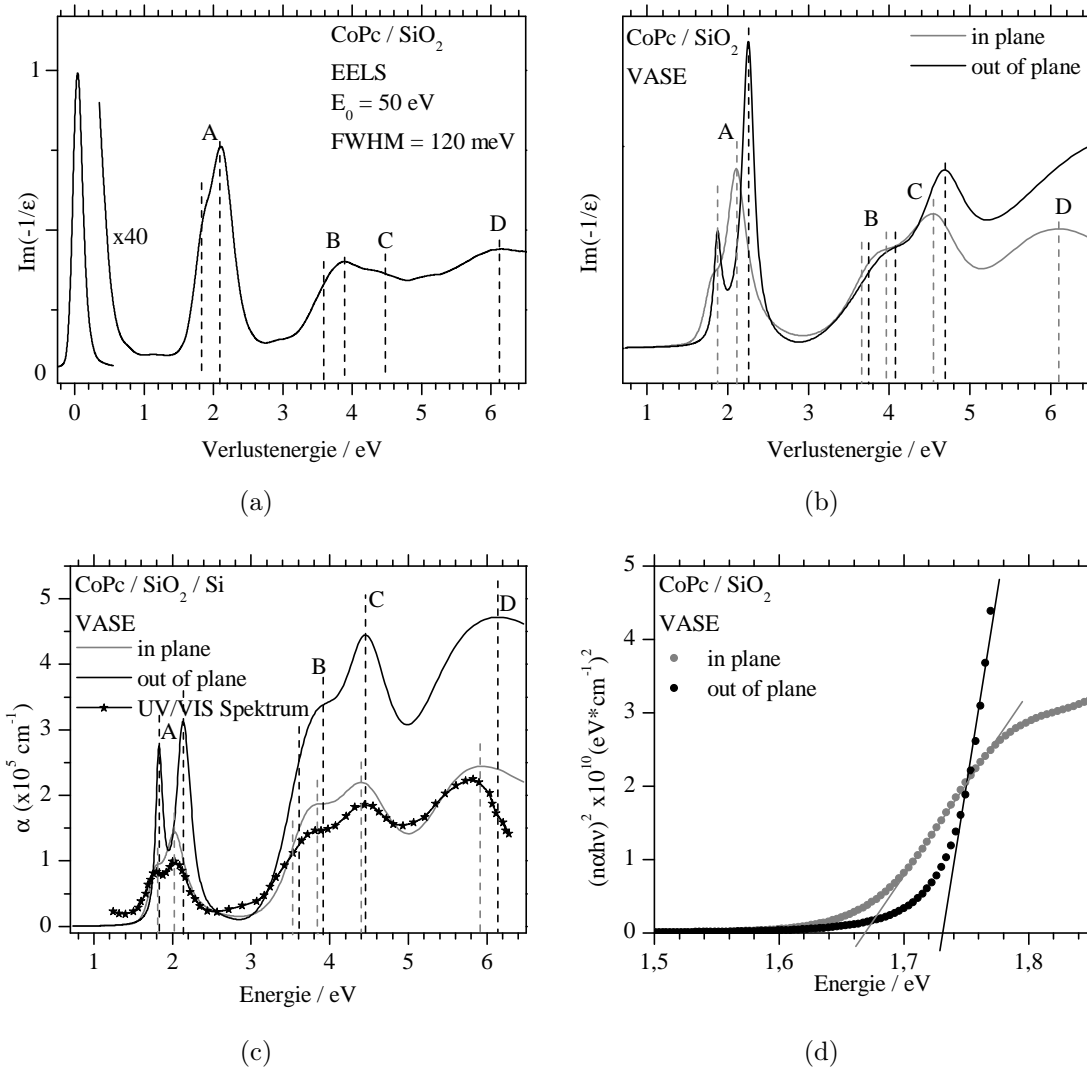


Abbildung 5.10: (a) Verlustfunktion aus EELS- bei $E_0 = 50$ eV und Ellipsometriespektren an CoPc; (b) Verlustfunktion berechnet aus den Ellipsometrie-Daten (jeweils in-plane und out-of-plane); (c) Absorptionskoeffizient (UV/VIS Spektrum von CoPc auf Quarz [53] als Vergleich) und (d) Bandlücke; markante Features gekennzeichnet mit Buchstaben A-D

an, sind beide Zustände optisch anregbar und es ergibt sich die Doppel-Peak Struktur in den Absorptionsspektren, wie in Abb. 5.10(a), 5.10(b) zu beobachten ist. Letzteres wäre aufgrund der „Fischgräten-Struktur“ (siehe dazu Kapitel 6.3.1) sowohl in der α - als auch β -Phase in den Phthalocyaninen gegeben. Bei einer Verlustenergie von 3,8 eV ist ein weiterer Peak (B), welcher eine Schulter bei kleinerer Energie besitzt, zu erkennen. Dieser Übergang wird als B- oder Soret-Band bezeichnet und ist ein Resultat der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge aus dem HOMO-1 ins LUMO (siehe Abb. 3.4). Die Schulter hat wiederum ihre Ursache in der oben beschriebenen Aufspaltung des e_{1g} -Orbitals. Die Energiedifferenz beträgt in diesem Fall 0,3 eV. Der dritte Übergang (C) bei einer Verlustenergie von 4,45 eV wird dem N-Band zugeordnet (siehe Abb. 3.4). Dieser Übergang wird auch bei

anderen MPc beobachtet, wobei die Position leicht mit dem Zentral-Atom variiert. Bei 6,1 eV Verlustenergie befindet sich der vierte Übergang (D). Letzterer wird als C-Band bezeichnet. In der Literatur wird dieser Peak $nd \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeschrieben [138]. Zwischen dem N- und dem C-Band wird bei Phthalocyaninen in der Gasphase noch ein weitere Peak beobachtet, welcher dem L-Band zugeordnet wird. Das L-Band ist meist nahe dem N-Band und in den vorliegenden Messungen an CoPc nicht eindeutig zu erkennen. Somit könnte Peak C sowohl das N- als auch das L-Band darstellen. Auch aus den Ellipsometrie-Daten geht eine Existenz des L-Bandes nicht direkt hervor.

In Abb. 5.10(b) ist die aus den Ellipsometrie-Daten berechnete Verlustfunktion dargestellt. Die Berechnung erfolgte mittels der Formel $Im(-1/\epsilon) = \epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$. Aufgrund der planaren Struktur von Phthalocyaninen lag es nahe, dass eine uniaxiale Anisotropie in den Schichten vorherrscht. Durch die Annahme der uniaxialen Anisotropie konnte der mittlere quadratische Fehler (engl. Mean squared Error, kurz MSE) bei der Datenauswertung verringert werden. Damit ergibt sich ebenfalls ein Indiz für eine geordnete Struktur in den Schichten. Aufgrund der resultierenden Fit-Prozedur ist jeweils die Verlustfunktion für in-plane (ip) und out-of-plane (oop) dargestellt. Es sind ebenfalls die oben diskutierten vier markanten Features im Spektrum zu erkennen, welche aber einige Unterschiede aufweisen. Das Q-Band weist im Falle der oop-Komponente etwa die gleiche Verlustenergie für den ersten Übergang auf, jedoch kommt es zu einer größeren Aufspaltung von 0,4 eV und somit zu einer Blauverschiebung des zweiten Peaks. Des Weiteren ist zu erkennen, dass sich ebenfalls die Peak-Form unterscheidet. So sind beide Peaks in der oop-Komponente deutlich schärfer im Vergleich zur ip-Komponente und auch im Vergleich zur Verlustfunktion aus den EELS Messungen. Das Q-Band in der ip-Komponente hingegen befindet sich bei der gleichen Verlustenergie und weist die selbe Aufspaltung auf wie in den EELS Messungen. Das Soret-Band (B) weist für die ip- und oop-Komponente eine leichte Blauverschiebung auf, wobei letztere für die oop-Komponente wie schon im Q-Band größer ist. Die Verschiebung beträgt 0,08 eV für die ip- und 0,18 eV für die oop-Komponente. Die Aufspaltung ist in beiden Fällen 0,3 eV und somit in Übereinstimmung mit den EELS-Ergebnissen. Das N-Band (C) weist eine höhere Intensität im Vergleich mit dem Soret-Band auf. Dieser Intensitätsunterschied ist in der oop-Komponente deutlicher ausgeprägt. Wie schon für das B-Band ist ebenfalls eine leichte Blauverschiebung von 0,07 eV für die ip-Komponenten respektive 0,2 eV für die oop-Komponente zu beobachten. Das C-Band (D) ist in der ip-Komponente bei der selben Verlustenergie lokalisiert wie in den EELS-Ergebnissen. Auffällig ist jedoch die deutliche Blauverschiebung des Bandes in der oop-Komponente, so dass das Maximum nicht mehr im Messbereich liegt.

Der Absorptionskoeffizient α , berechnet aus den Ellipsometrie-Daten, ist in Abb. 5.10(c) gezeigt. Im Vergleich dazu ist ein Absorptionsspektrum eines dünnen CoPc-Films auf Quarz-Glas, entnommen aus Wojdyla et al. [53], dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen der ip-Komponente und dem Absorptionsspektrum auf [53] ist relativ gut bezüglich

Form und Position der einzelnen Bänder. In der oop-Komponente hingegen kommt es wieder zu Blauverschiebungen in allen Peaks mit Ausnahme des niederenergetischen Peaks im Q-Band. Ebenso wie in der Verlustfunktion ist das Q-Band deutlich schärfer und beide Peaks deutlich getrennt.

In amorphen und kristallinen Materialien besteht zwischen dem Absorptionskoeffizienten und der Energie folgende Beziehung:

$$\alpha E = A(h\nu - E_g)^m \quad (5.1)$$

mit A als Konstante und E_g als optische Energielücke. Letztere Beziehung gilt in Bereichen mit $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Der Exponent m kann dabei verschiedene diskrete Werte annehmen. Dabei bedeutet $m = 1/2$ eine erlaubte direkte Energielücke und $m = 3/2$ eine verbotene direkte Energielücke. Für eine indirekte erlaubte Energielücke ist $m = 2$. Die Darstellung von $(\alpha E)^2$ in Abhängigkeit der Energie in Abb. 5.10(d) ergibt einen geradlinigen Verlauf. Letzteres ist gleichbedeutend mit der Existenz einer direkten Energielücke in CoPc. Die Größe der Energielücke wurde aus dem Schnittpunkt eines linearen Fits mit der Energie-Achse ermittelt. Es ergaben sich dabei Werte von 1,67 eV für die ip-Komponente respektive 1,73 eV für die oop-Komponente. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Wojdyła et al. (1,7 eV) [53] und Seoudi et al. (1,675 eV) [139].

5.1.2 C₆₀

Im folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den aufgedampften C₆₀-Schichten gezeigt. Es wird als erstes auf die SR-XPS Ergebnisse eingegangen, gefolgt von den XAS-Messungen und zuletzt werden schließlich die EELS- und Ellipsometrie-Ergebnisse beschrieben.

5.1.2.1 SR-XPS-Ergebnisse

In Abb. 5.11 sind die Ergebnisse der SR-XPS-Messungen an der Probe C60_1, welche ex-situ präpariert wurde, gezeigt. Das Übersichtsspektrum ist in Abb. 5.11(a) dargestellt. Es ist deutlich die starke Emission des C1s-Rumpfniveaus bei -284,5 eV zu erkennen. Bei etwa -380 eV Bindungsenergie bzw. 260 eV kinetische Energie befindet sich der Kohlenstoff-KLL-Auger. Die schwache Emission bei -533 eV stammt vom O1s-Rumpfniveau und ist ein Resultat der oben genannten ex-situ Präparation.

Ein Detailspektrum des C1s-Niveaus inklusive einer Peak-Zerlegung ist in Abb. 5.11(b) gezeigt. Der Peak bei -284,5 eV gehört zum C1s-Rumpfniveau und hat eine Breite von 890 meV. Der zweite Peak (S1) bei -286,4 eV hat eine Breite von 1 eV und wird einem Shake-up Prozess vom HOMO ins LUMO zugeordnet [140]. Der Abstand beträgt dabei 1,9 eV zur Hauptemission und ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [140, 141].

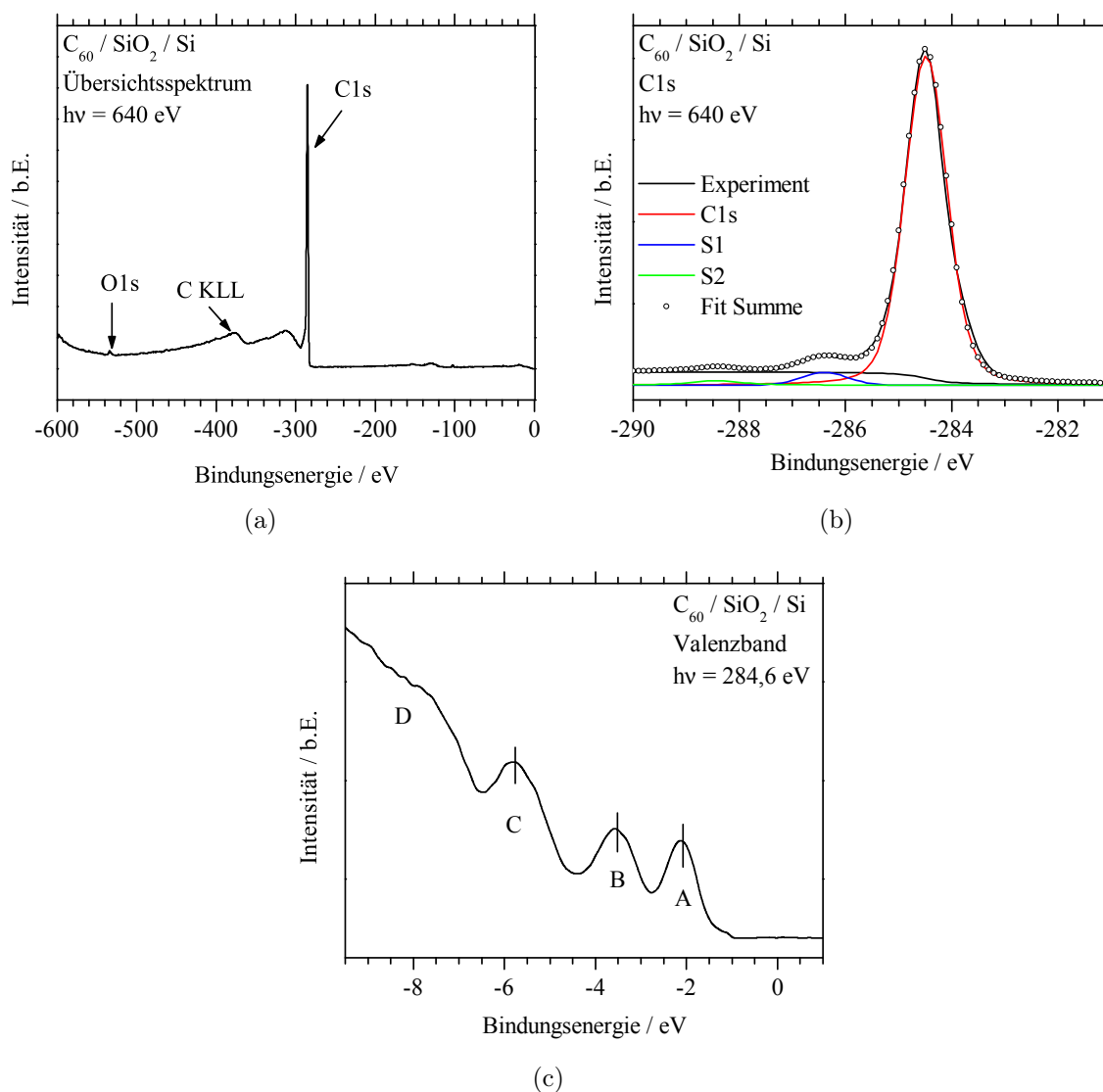


Abbildung 5.11: C_{60} -Übersichtsspektrum (a) $C1s$ -Rumpfniveau (b) bei 640 eV und Valenzband bei 286,4 eV Anregungsenergie

Zusätzlich ist bei -288,4 eV eine weitere schwache Emission (S2) zu erkennen. Die Zuordnung ist in der Literatur nicht genau geklärt [140].

Das Valenzband, gemessen mit einer Anregungsenergie von 284,6 eV, ist in Abb. 5.11(c) gezeigt. Drei Emissionen A-C bei -2,2 eV, -3,7 eV, -5,9 eV und eine breitere (D) bei -8,4 eV sind deutlich zu erkennen. Bei der Peakbeschreibung sei an dieser Stelle auch auf die Abb. 3.6 verwiesen. Der Peak A hat eine Breite von 0,7 eV und ist die Emission aus dem HOMO (h_u). Der zweite Peak B hat eine Breite von rund 1,1 eV. Die Verbreiterung kommt durch die Überlagerung zweier Emissionen, wobei die erste aus dem HOMO-1(h_g) und die zweite aus dem HOMO-2 (g_g) stammt. Der Abstand zwischen den beiden Molekülorbitalen beträgt 0,4 eV. Im Gegensatz zu den ersten beiden Peaks, welche reine π -Orbitale sind, kommt es in den nachfolgenden zur Überlagerung von π - und σ -Orbitalen. Feature C zeigt eine Schulter bei kleineren Bindungsenergien, welche durch die Überlagerung von

Emission aus mehreren Molekülorbitalen mit gerader und ungerader Symmetrie zustande kommt. Die Emission bei -8,4 eV (D) ist ebenfalls ein Resultat der Überlagerung von Emissionen aus mehreren Orbitalen. Die Positionen und relativen Breiten der einzelnen Peaks sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur [142, 143].

5.1.2.2 XAS-Ergebnisse

In Abb. 5.12 ist das XAS-Spektrum von C_{60} (Probe C60_2) im Bereich zwischen 282,5 eV und 289,5 eV Anregungsenergie, aufgenommen im TEY Modus, gezeigt. In diesem Energiebereich befinden sich die unbesetzten π -Orbitale. In dem Spektrum sind vier Peaks A-D zu erkennen. Zusätzlich ist die Fermienergie auf Grundlage der Bindungsenergie des C1s-Rumpfniveaus eingezeichnet. Der Peak A befindet sich bei 284,4 eV und somit 0,1 eV unterhalb der Fermienergie. Bei 284,7 eV Anregungsenergie ist eine Schulter im Peak A zu erkennen. Die beiden Peaks B und C liegen bei 285,8 eV respektive 286,2 eV. Der Abstand zwischen B und der Schulter im Peak A beträgt 1,1 eV, was in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen von Kelly et al. [144] ist. Kelly et al. zeigen das der Abstand von 1,1 eV jener zwischen dem LUMO und dem LUMO+1 ist. Das würde bedeuten, das die Schulter in Abb. 5.12 und nicht der Peak bei 284,4 eV das LUMO wäre. Der Peak A selbst wäre dann in diesem Fall ein Exciton, was auch die Position unterhalb der Fermieenergie erklären würde. Eine genauere Betrachtung wird in Kapitel 6.1.1 gemacht. Der letzte Peak D befindet sich bei einer Energie von 288,2 eV. Im Molekülorbitalbild können den vier Peaks Übergänge vom C1s in t_{1u^-} , t_{1g^-} , t_{2g}/h_g^- und h_u -Zustände zugeordnet werden.

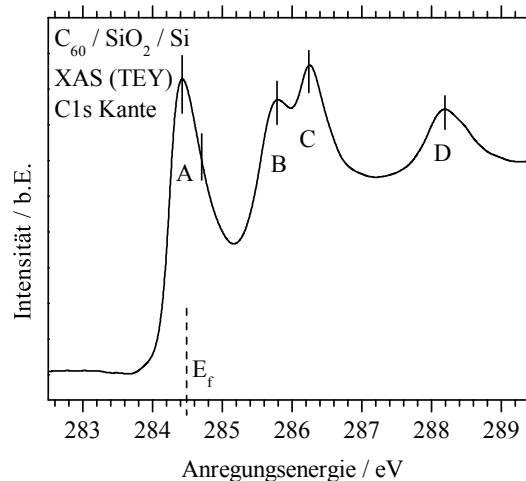


Abbildung 5.12: XAS-Spektrum von C_{60} gemessen im TEY-Modus. Die Buchstaben A-D kennzeichnen markante Peaks im Spektrum.

5.1.2.3 EELS- und Ellipsometrie-Ergebnisse

In Abb. 5.13 sind die Ergebnisse der EELS- und Ellipsometrie-Messungen an Probe C60_3 gezeigt. Die Verlustfunktion für den Fall der VASE-Messungen wurde aus den optischen Daten bestimmt. In beiden Abbildungen ist die typische 4-Peak-Struktur von C₆₀ zu er-

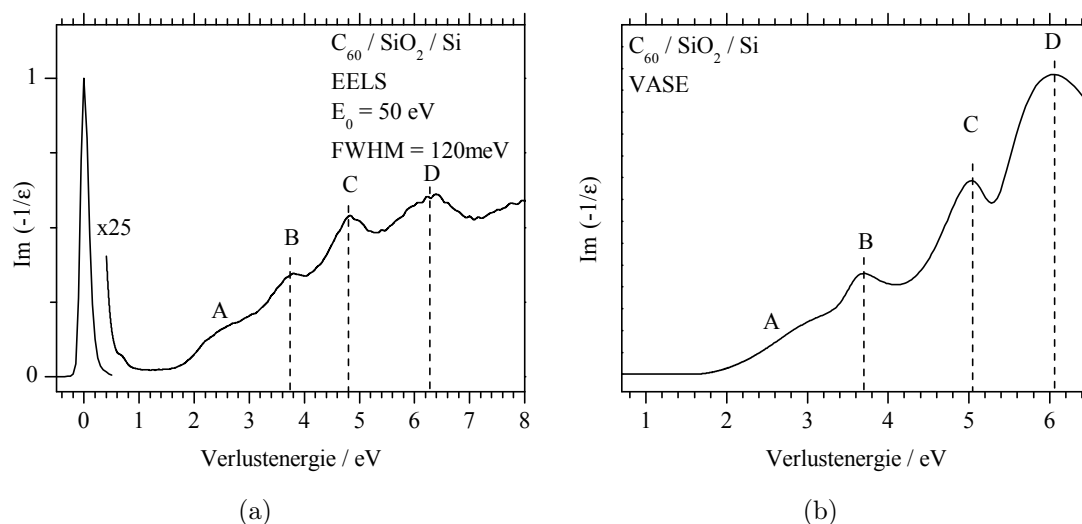


Abbildung 5.13: Verlustfunktion an C₆₀ (a) aus EELS bei $E_0 = 50$ eV; (b) berechnet aus den Ellipsometrie-Daten; markante Features gekennzeichnet mit Buchstaben A-D

kennen. Die Peaks sind jeweils mit A-D bezeichnet. Der Ansatz der Verlustfunktion und damit der Wert für den HOMO-LUMO-Übergang liegt in beiden Abbildungen bei etwa 1,7 eV. Die Intensität dieses Überganges ist in den VASE-Daten relativ schwach im Vergleich zu den restlichen Features. Der Grund dafür ist, dass der HOMO-LUMO-Übergang eigentlich optisch verboten ist, da beide Molekülorbitale eine ungerade Parität besitzen. Bei den EELS-Messungen hingegen kann es zusätzlich zum Energieübertrag auch zum Impulsübertrag kommen und somit werden auch optisch verbotene Übergänge möglich. Deshalb ist die Intensität in der Nähe des Ansatzes der Verlustfunktion ($E = 2$ eV) höher als bei den VASE Messungen. Die einzelnen Peaks A-D beschreiben verschiedene $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge. Im folgenden werden die Energiepositionen der EELS-Messungen zur Zuordnung der Übergänge aus Abb. 3.6 genommen. Der Peak A bei 2,7 eV entspricht dem $h_u \rightarrow t_{1g}$ -Übergang. Der nächste optisch erlaubte Übergang wäre von $h_g \rightarrow t_{1u}$. Dieser Verlust entspricht dem Peak B bei 3,7 eV in Abb. 5.13(a). Der dritte Peak (C) im Spektrum bei 4,8 eV bezeichnet die $h_u \rightarrow h_g$ -Anregung. Während die vorher genannten Anregungen jeweils Einelektronen Anregungen sind, handelt es sich bei Peak D bei etwa 6,3 eV um eine kollektiv Anregung von π -Elektronen. Man spricht dabei vom sogenannten π -Plasmon. Dieses Plasmon findet sich bei vielen konjugierten Kohlenstoffverbindungen z.B. Graphit oder HOPG (6,5 eV) [145] und Polyacetylen (4,9 eV) [146]. Diese genannten Kohlenstoffverbindungen haben dabei jeweils nur einen Übergang, was ein Resultat

ihrer breiten π -Bänder ist. Die van-der-Waals gebundenen C_{60} -Molekulkristalle hingegen weisen mehrere π -Bänder auf, und es ergeben sich damit mehrere wohldefinierte Übergänge im Energiebereich zwischen 2 eV und 6,5 eV. In den VASE-Messungen liegt Peak C bei 5 eV und ist damit um 0,2 eV zu größeren Verlustenergien verschoben, während der π -Plasmon-Peak bei 6,05 eV liegt und 0,3 eV zu kleineren Verlustenergien verschoben ist. Die EELS-Daten sind in guter Übereinstimmung hinsichtlich Verlauf und Position der Peaks mit den Ergebnissen von Kelly et al. [144], Sohmen et al. [147] und Golden et al. [148].

5.2 Oxidische Systeme

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der Oxide präsentiert, wobei als erstes HfO_2 gefolgt von Al_2O_3 und In_2O_3 und abschließend Ga_2O_3 gezeigt wird.

5.2.1 HfO_2

Nachfolgend sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Messungen an HfO_2 dargestellt. Als erstes werden die SR-XPS- und ResPES-Daten einer dicken Schicht, gefolgt von den Zyklus-für-Zyklus SR-XPS-, UPS- und EELS-Ergebnissen gezeigt. Im Anschluss daran werden die XAS- und RIXS-Ergebnisse betrachtet.

5.2.1.1 SR-XPS-Ergebnisse

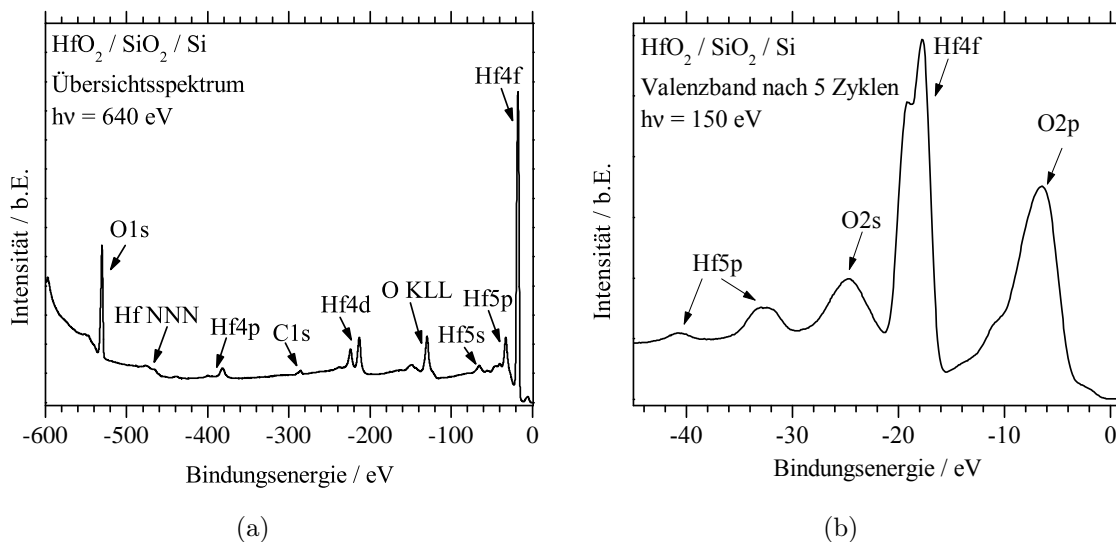


Abbildung 5.14: SR-XPS an Probe HfO_2 _R: (a) Übersichtsspektrum bei 640 eV Anregungsenergie (b) und Valenzband bei 150 eV Anregungsenergie

In Abb. 5.14(a) ist das Übersichtsspektrum einer 5 nm dicken HfO_2 ALD-Schicht (Probe HfO_2 _R) auf SiO_2 gezeigt. Es sind deutlich die charakteristischen Peaks für HfO_2 vorhanden. Die stärkste Emission bei einer Bindungsenergie zwischen -17 eV und -20 eV stammt vom Hf4f-Rumpfniveau. Der zweitstärkste Peak ist das O1s-Rumpfniveau bei -530,5 eV. Zusätzlich sind weitere Rumpfniveaus von Hafnium zu erkennen. Das Hf5p-Niveau befindet sich bei etwa -32 eV, wohingegen bei -65 eV die Hf5s Linie zu beobachten ist. Des Weiteren sind bei einer Bindungsenergie von -213 eV bzw. -224 eV die $\text{Hf}4d_{5/2}$ respektive $\text{Hf}4d_{3/2}$ lokalisiert. Ebenfalls die Hf4p-Zustände bei einer Bindungsenergie von -382 eV und -439 eV sind noch zu erkennen. Das Hf4s-Rumpfniveau bei -536 eV ist aufgrund des Plasmonverlustes des O1s nicht mehr zu beobachten. Die Emissionen von Silicium (-99 eV) und Siliciumoxid (-103 eV) sind aufgrund der Schichtdicke von 5 nm nicht zu

erkennen. Zusätzlich zu den Rumpfniveaus von Hafnium und Sauerstoff existieren zwei Auger-Übergänge. Dabei handelt es sich bei einer Bindungsenergie von -129 eV (kinetische Energie 511 eV) um den Sauerstoff KLL-Auger Zerfall und bei -467 eV Bindungsenergie (kinetische Energie 173 eV) um den Hafnium NNN-Auger. Bei rund -285 eV ist ebenfalls noch eine schwache Emission des C1s zu erkennen, welche wohlmöglich von Resten des Prekursors stammt, da die Probe direkt nach der ALD in die Analysekammer transferiert wurde.

In Abb. 5.14(b) ist der Bereich um das Valenzband nach nur 5 der insgesamt 50 ALD-Zyklen mit einer Anregungsenergie von 150 eV gezeigt. Das Spektrum zeigt die typischen Features für das $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ Interface. Der markanteste Peak ist wie schon im oben beschriebenen Übersichtsspektrum der des Hf4f-Rumpfniveaus zwischen -17 eV und -20 eV Bindungsenergie. Die O2s- und Hf5p-Rumpfniveaus bei -25 eV respektive -32,5 eV ($\text{Hf5p}_{3/2}$) und -40 eV ($\text{Hf5p}_{1/2}$) sind ebenfalls zu erkennen. Das obere Valenzband (-4 eV bis -13 eV) besteht hauptsächlich aus O2p- mit Beimischungen von Hf5d-Zuständen. Das Feature bei etwa -2 eV Bindungsenergie stammt vom Silicium Substrat. Letzteres ist aufgrund der wenigen ALD-Zyklen (5-Zyklen) noch zu erkennen.

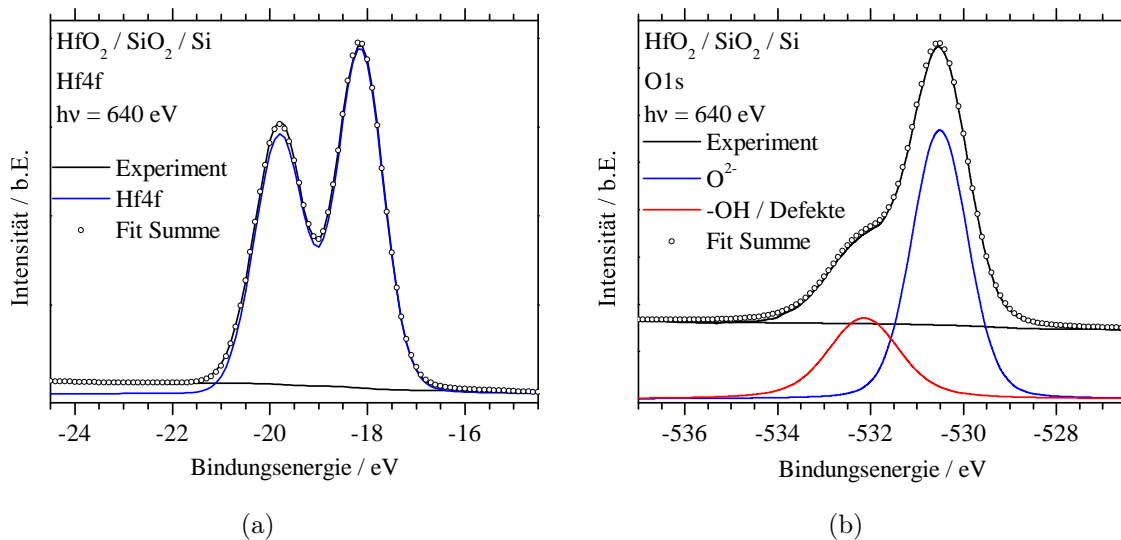


Abbildung 5.15: Hf4f- (a) und O1s-Rumpfniveaus bei 640 eV und deren Peak-Zerlegung

Die Hf4f- und O1s-Rumpfniveaus sind in Abb. 5.15 inklusive einer Peak-Zerlegung gezeigt. Beide Spektren wurden bei 640 eV Anregungsenergie aufgenommen. Dabei war es möglich das Hf4f Niveau mit genau zwei Peaks zu fitten (dargestellt ist die Summe beider Peaks). Der Abstand beider Peaks beträgt 1,7 eV, was äquivalent mit der Spin-Bahn-Aufspaltung ist. Das Flächenverhältnis beträgt 3:4 und ist somit ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert. Diese Ergebnisse zeigen, dass es sich bei der Schicht um reines HfO_2 handelt und keine Sub-Oxide oder Silikate vorhanden sind. Das O1s-Spektrum war nur mittels zwei Peaks zu fitten. Dabei befindet sich der eigentliche

O^{2-} -Zustand bei -530,5 eV. Zusätzlich existiert eine weitere Komponente bei -532,3 eV BE. Letztere stammt womöglich von Hydroxiden oder von Defekten in Hafniumoxid. Der Abstand zwischen den beiden Peaks beträgt 1,6 eV und das Verhältnis der Intensitäten 1:2,4. Das FWHM der Hauptlinie ist 1,25 eV und das der Nebenlinie 1,45 eV.

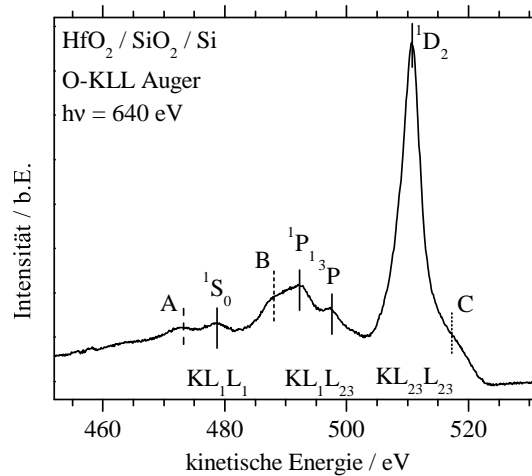


Abbildung 5.16: Sauerstoff KLL-Auger-Spektrum der Probe HfO₂_R bei 640 eV Anregungsenergie; die erwarteten Übergänge sind durch Linien gekennzeichnet, zusätzliche Linien mit A, B und C

Das Sauerstoff KLL-Auger-Spektrum von HfO₂ ist in Abb. 5.16 dargestellt. Der KLL-Auger unterteilt sich in drei Bereiche, wobei der erste von 465 eV bis 482 eV kinetische Energie reicht und den KL₁L₁-Auger bei 478,7 eV (1S_0) beinhaltet. Zusätzlich findet sich ein weiterer Peak A bei 473,1 eV. Der zweite Bereich erstreckt sich von 482 eV bis 502 eV und stellt den KL₁L₂₃-Auger dar. Dieser besteht aus einem Singlett- und einem Triplet-Zustand bei 492,3 eV (1P_1) respektive 497,6 eV (3P). Ebenfalls wie im Bereich des KL₁L₁ ist auch hier ein weiterer Peak B bei 488 eV zu erkennen. Der dritte Bereich bei einer kinetischen Energie größer als 502 eV enthält den dominierenden Peak bei 510,7 eV, welcher ein Singlett-Zustand ist. Zusätzlich zu diesem 1D_2 -Zustand existieren normalerweise noch ein 1S_0 - und ein $^3P_{0,2}$ -Zustand. Ersterer liegt bei kleinerer kinetischer Energie und letzterer bei größerer. Da alle drei dieser Linien sehr nah zusammen liegen, wird meist nur die stärkste beobachtet. Wie auch in den anderen beiden Bereichen ist hier ebenfalls ein zusätzlicher Peak C bei 517,3 eV zu beobachten. Diese Schulter im KL₂₃L₂₃ wird in der Literatur entweder Hydroxiden zugeordnet oder als KL₂₃m diskutiert. Dabei bedeutet das m, dass sich ein Loch im Metall befindet. Aufgrund der hochgradig lokalen Natur des Auger-Matrixelementes sollten solche Übergänge weniger wahrscheinlich sein. Die Wahrscheinlichkeit erhöht sich aber, wenn von einer Beimischung der O2p-Zustände zu Metall-Zuständen ausgegangen wird, wie es bei den meisten Oxiden der Fall ist [149].

5.2.1.2 ResPES Ergebnisse

Zusätzlich zu den oben gezeigten Messungen wurden ebenfalls ResPES-Daten an der O1s Kante an der Probe HfO₂_R aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.17 gezeigt. Dabei wurden im Bereich von 525 eV bis 560 eV Anregungsenergie Valenzbänder im Bin-

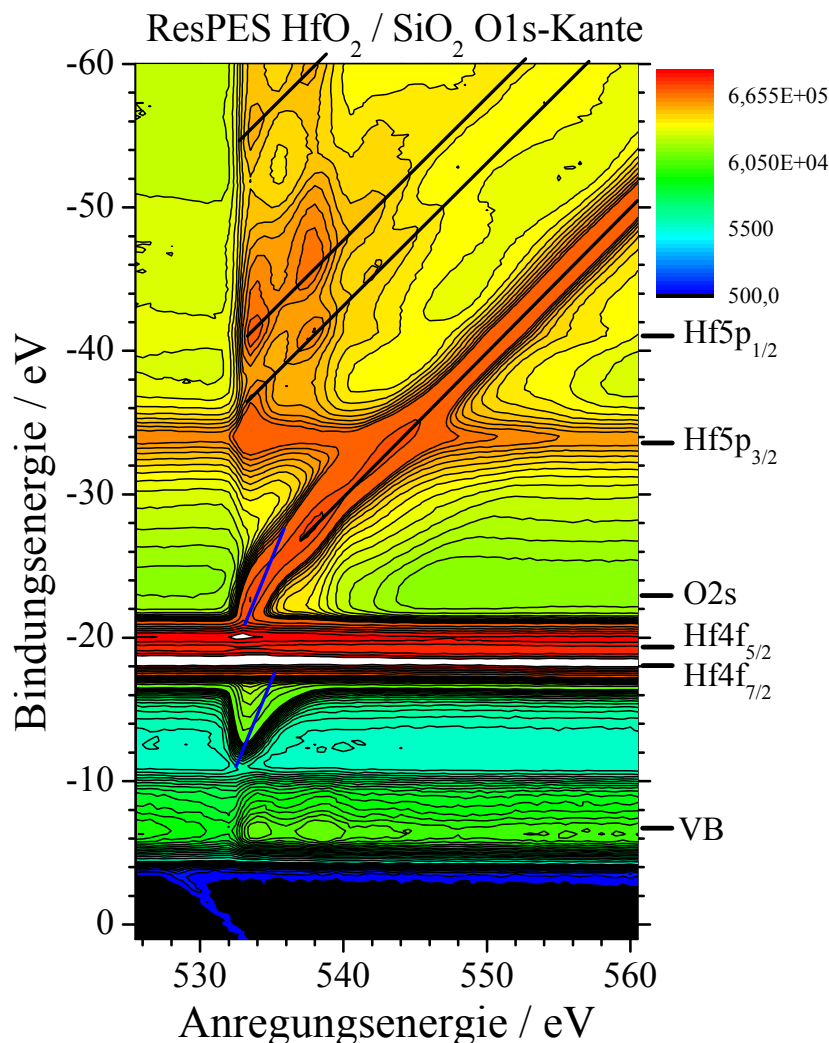


Abbildung 5.17: ResPES Daten von HfO₂_R an der O1s-Kante im Energiebereich von 1 eV bis -60 eV. Die einzelnen Rumpfniveaus sowie das Valenzband sind gekennzeichnet. Die diagonale Linie im linken unteren Bereich ist die Anregung des O1s-Rumpfniveaus mit der zweiten Ordnung. 45° Auger-Linien sind in schwarz und 67,5°-Linien in blau dargestellt.

dungsenergiebereich von 1 eV bis -60 eV aufgenommen. Innerhalb dieses Bereichs der Bindungsenergie befinden sich einige Rumpfniveaus, welche rechts neben den Daten markiert sind. An der Resonanzenergie von etwa 533,5 eV kommt es zur Erhöhung der Intensität im Bereich des Valenzbandes und des O2s-Niveaus (-22 eV). Zusätzlich sind drei Intensitätszunahmen im Bereich zwischen -34 eV und -60 eV Bindungsenergie zu beobachten. Beim Erreichen der zweiten Resonanz bei etwa 537,7 eV kommt es erneut zu erhöhter

Intensität im Valenzband und oberhalb des O2s-Niveaus. Zusätzlich sind wiederum drei Features im Bereich zwischen -34 eV und -60 eV zu beobachten. Diesmal jedoch ist das Maximum zu größeren Bindungsenergien verschoben, was auf eine konstante kinetische Energie und somit ein Auger-Verhalten hindeutet. Die kinetischen Energien sind die selben wie zuvor im O-KLL-Spektrum beschrieben. Somit können diese Übergänge dem O-KLL Auger-Prozess zugeordnet werden. Bei etwa 543 eV Anregungsenergie schneidet der $KL_{23}L_{23}$ Auger das $Hf5p_{3/2}$ Rumpfniveau und es kommt erneut zur Erhöhung der Intensität. Danach verläuft der Auger-Kanal etwa mit konstanter Intensität weiter. Kurz vor der Resonanz bei 533,5 eV sind im Bereich zwischen VB und O2s zwei weitere Linien, welche in blau gezeichnet sind, zu beobachten. Letztere verlaufen nicht wie die normalen Auger-Linien unter einem Winkel von 45° sondern haben einen Winkel von $67,5^\circ$. Der Verlauf dieser Linien deutet entweder auf einen anderen Mechanismus oder auf andere Zustände, welche bei der Resonanz an der O1s-Kante involviert sind, hin. Diese zusätzlichen Linien werden einem anderen Auger-Mechanismus zugeordnet, welcher drei Löcher als Endzustand besitzt (siehe Kapitel 6.2.2). Die obere Linie ist durch die Hf4f Rumpfniveaus überlagert. Ihr Verlauf ist aber trotz dessen gut durch das Abknicken des $KL_{23}L_{23}$ Auger kurz vor der Resonanz und durch die Intensitätserhöhung beim Durchlaufen des $Hf4f_{5/2}$ zu erkennen. Die Intensitätserhöhung liegt bei einer Anregungsenergie von 532,8 eV, also fast 1 eV vor der eigentlichen Resonanz.

5.2.1.3 Zyklus-für-Zyklus-Ergebnisse

Alle im vorhergehenden gezeigten Ergebnisse wurden an einer 5 nm dicken Schicht HfO_2 gemessen. Im Nachfolgenden sollen die Ergebnisse der Zyklus-für-Zyklus-Experimente zur Untersuchung des Wachstums von HfO_2 gezeigt werden. Dabei wurden jeweils die Rumpfniveaus und das Valenzband nach jedem ALD-Zyklus aufgenommen. Im Fall der SR-XPS Experimente (Probe HfO_2) wurden 12 Zyklen durchgeführt. Zur besseren Übersicht werden in den einzelnen Spektren jeweils nur jeder zweite Zyklus gezeigt. Eine Darstellung der Rumpfniveau-Spektren gemessen mit 640 eV Anregungsenergie ist in Abb. 5.18 gezeigt. Im O1s-Spektrum in Abb. 5.18(a) ist das Wachstum von HfO_2 deutlich zu erkennen. Die O1s-Rumpfniveaus von SiO_2 und HfO_2 befinden sich bei -532,6 eV respektive -530,7 eV. Aufgrund des Wachstums von HfO_2 kommt es zur Abschwächung der Intensität der SiO_2 -Emission und zu einer Verschiebung des Maximums zu kleineren Bindungsenergien. Nach dem vierten Zyklus kommt es zur Emission bei -530,7 eV, welche charakteristisch für HfO_2 ist.

In Abb. 5.18(b) sind die Hf4f-Rumpfniveau Spektren gezeigt. Es ist hier ebenfalls deutlich zu erkennen, dass es zum Wachstum von HfO_2 kommt. Alle Spektren besitzen eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,65 eV und ein Flächenverhältnis von 3:4, wie es erwartet wird. Somit ist die Bildung von $HfSi_xO_y$ ausgeschlossen, da letzteres eine zusätzlich

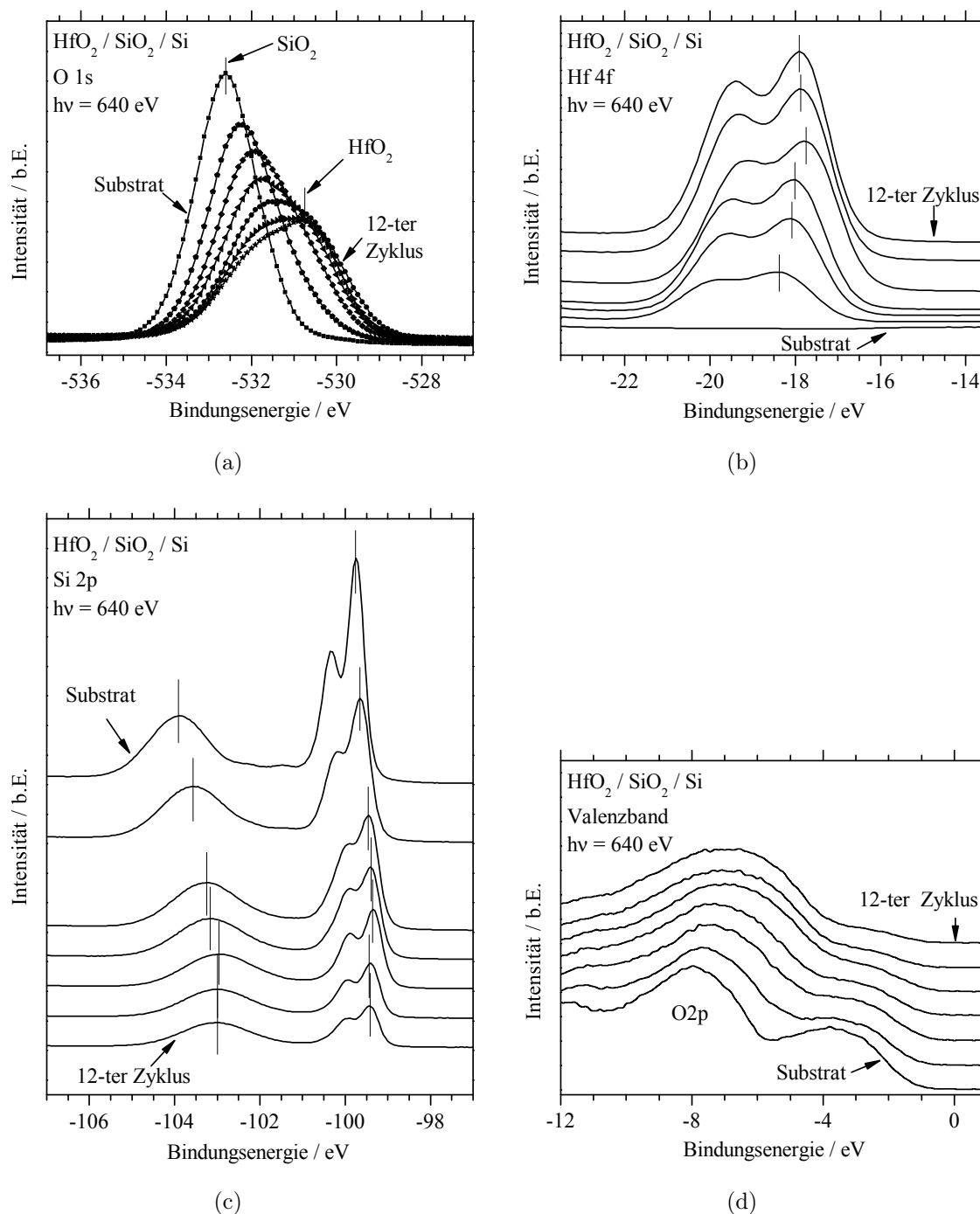


Abbildung 5.18: Zyklenabhängige SR-XPS an der Probe HfO2_1. Gezeigt sind die Rumpfniveau-Spektren bis zum 12-Zyklus bei 640 eV Anregungsenergie. Das Substrat und der letzte Zyklus sind jeweils durch Pfeile markiert. (a) O1s, (b) Hf4f, (c) Si2p und (d) VB. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Zyklus gezeigt. Die Spektren des Substrates und des letzten Zyklusses sind jeweils durch Pfeile gekennzeichnet.

Komponente im Hf4f-Spektrum bedeuten würde. Während des Wachstums kommt es bis zum achten Zyklus zu einer Verschiebung von etwa 0,5 eV zu kleineren Bindungsenergien. Danach ist eine Verschiebung um 0,25 eV zu größeren Bindungsenergien zu beobachten.

Schlussendlich liegt die Bindungsenergie des Hf4f-Rumpfniveaus bei -17,8 eV und -19,5 eV für Hf4f_{7/2} respektive Hf4f_{5/2}.

Die Entwicklung des Si2p-Rumpfniveaus ist in Abb. 5.18(c) gezeigt. Im Spektrum des Substrates ist deutlich die metallische Si2p-Komponente bei etwa -99,7 eV Bindungsenergie zu erkennen. Die Aufspaltung beträgt etwa 0,65 eV und das Verhältnis der Flächen zwischen den beiden Peaks 1:2, was damit in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist [106]. Zusätzlich findet sich ein Peak bei etwa -103,9 eV, welcher von der SiO₂-Emission stammt. Zwischen -100 eV und -103 eV Bindungsenergie sind ebenfalls die Sub-Oxide zu erkennen. Aufgrund der Abscheidung von HfO₂ ist in den folgenden Zyklen eine deutliche Verringerung der Intensitäten zu beobachten. Gleichfalls kommt es zu einer Verschiebung der SiO₂-Komponente um etwa 1,1 eV, welche sich von der Verschiebung von 0,25 eV in der Si⁺⁰ Komponente unterscheidet.

Die Entwicklung des Valenzbandes ist in Abb. 5.18(d) dargestellt. Im Spektrum des Substrates sind die O2p-Zustände des SiO₂, welche bei etwa -6 eV beginnen, zusammen mit den zum Silicium-Substrat gehörenden Zuständen bei etwa -3 eV zu erkennen. Die Abscheidung von HfO₂ resultiert in einer Verbreiterung der O2p-Zustände und in einer Verschiebung des Valenzband-Ansatzes von -4,7 eV zu -3,9 eV. Die Zustände vom Silicium werden durch das Wachstum von HfO₂ abgeschwächt. Die Verbreiterung der O2p-Zustände und deren Verschiebung des Valenzband-Ansatzes erreichen eine Sättigung nach dem 10-Zyklus.

Diese Entwicklung kann ebenso in den UPS-Daten in Abb. 5.19 nachvollzogen werden. Es wurden hierbei nur zehn ALD-Zyklen (Probe HfO2_12) vorgenommen, wobei beim achten und neunten keine Messungen durchgeführt wurden (gezeigt sind jeweils das Substrat und der 1-, 3-, 5-, 7- und 10-Zyklus). Dabei sind in Abb. 5.19(a) jeweils das Valenzband und die Sekundärelektronen-Kante (SEK) nach den entsprechenden Zyklen gezeigt. Dabei ist zu beachten, dass der Verlauf zwischen -12 eV und -15,5 eV Bindungsenergie nicht gezeigt ist. Ebenso ist der Bereich um die Sekundärelektronen-Kante mit einem Faktor von 0,8 versehen worden, um eine bessere Darstellung zu erreichen. Es ist, wie bei der SR-XPS mit 640 eV Anregungsenergie eine Verbreiterung der O2p-Zustände und eine Verschiebung des VBM zu kleineren Energien zu beobachten. Zusätzlich kommt es auch im Bereich der Sekundärelektronen-Kante zur Verschiebung mit zunehmender Zyklenanzahl. Dabei ist die Verschiebung in entgegengesetzter Richtung wie jene im Valenzband. Der quantitativen Verlauf der beiden Verschiebungen bezogen auf den Wert des Substrates in Abhängigkeit der Zyklenanzahl ist in Abb. 5.19(b) gezeigt. Die negativen Werte verdeutlichen, dass es sich bei der Verschiebung um eine Verkleinerung des jeweiligen Wertes handelt. Die Sekundärelektronen-Kante zeigt dabei etwa einen linearen Zusammenhang zwischen der Verschiebung und der ALD-Zyklenanzahl. Dieser Zusammenhang ist auch für den Verlauf des VBM zu erkennen. Es gibt jedoch zwei Unterschiede. Erstens ist der Anstieg und somit die Verschiebung pro Zyklus größer als bei der SEK. Zweitens ist eine

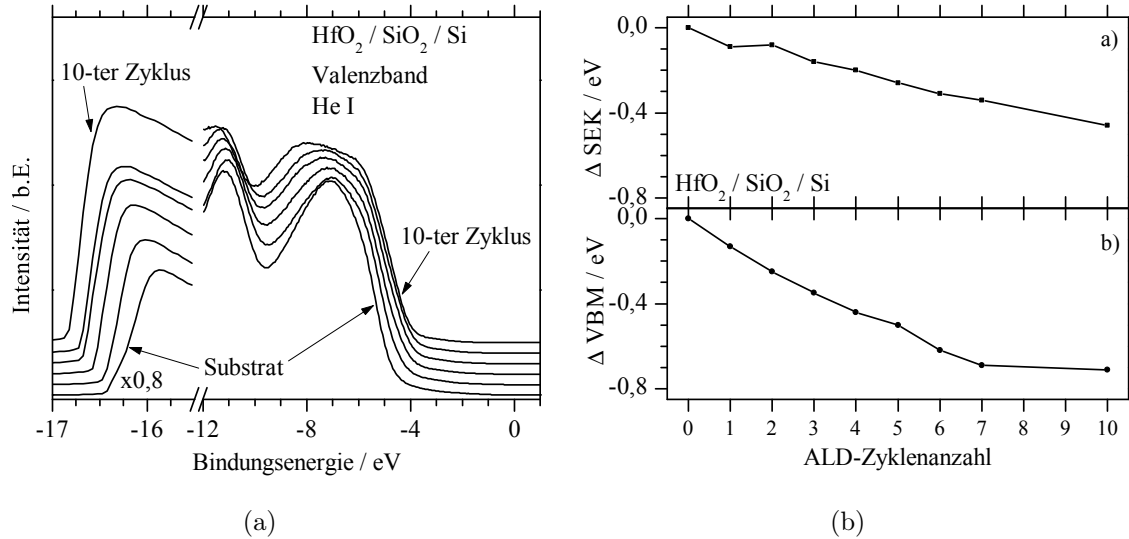


Abbildung 5.19: (a) Valenzband-Spektren und Sekundärelektronen-Kante an der Probe $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ nach jedem 2-Zyklus aufgenommen mit He I. Die Spektren des Substrates und des 10-Zyklus sind jeweils durch Pfeile markiert. (b) Relative Entwicklung der SEK (a) und des VBM (b) bezogen auf das Substrat in Abhängigkeit der ALD-Zyklusanzahl.

Sättigung im Bereich des siebten ALD-Zyklus zu erkennen. Der Unterschied zwischen dem siebten und dem zehnten Zyklus ist nur noch marginal. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei 640 eV Anregungsenergie beobachtet, jedoch kommt es dort erst nach zehn Zyklen zur Sättigung.

5.2.1.4 XAS-Ergebnisse

Das XAS-Spektrum an der O1s-Kante, gemessen im TEY-Modus ist in Abb. 5.20 gezeigt. Die Fermienergie ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Das Spektrum ist auf die Absorption pro Atom normiert. Der Stern markiert den Ansatz des 3-Loch Auger-Prozesses, welcher in den ResPES-Ergebnissen gefunden wurde. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Daten von Kim et al. [150], Soriano et al. [151] und Hill et al. [152]. Der erste Peak liegt bei 533,5 eV und der zweite bei 537,7 eV Anregungsenergie. Der Abstand beträgt 4,2 eV. Beide Peaks sind ein Resultat der Hybridisierung zwischen O2p- und Hf5d-Zuständen. Ein ähnliches Verhalten ist auch in den O1s-Absorptionsspektren von TiO_2 und ZrO_2 zu beobachten [151]. Aufgrund der pseudo-kubischen Struktur von HfO_2 liegen die e_g - vor den t_{2g} -Zuständen. Genau anders herum ist es bei oktaedrischen Systemen wie TiO_2 oder V_2O_5 . Somit kann der erste Peak dem e_g - und der zweite Peak dem t_{2g} -Orbital zugeordnet werden. Zusätzlich sind noch zwei weitere Peaks bei 541,9 eV und 544,5 eV zu erkennen. Ersterer ist ein Resultat der Hybridisierung zwischen O2p- und Hf6s-Zuständen, während der zweite auf die Hybridisierung mit Hf6p-Zuständen zurück zu führen ist.

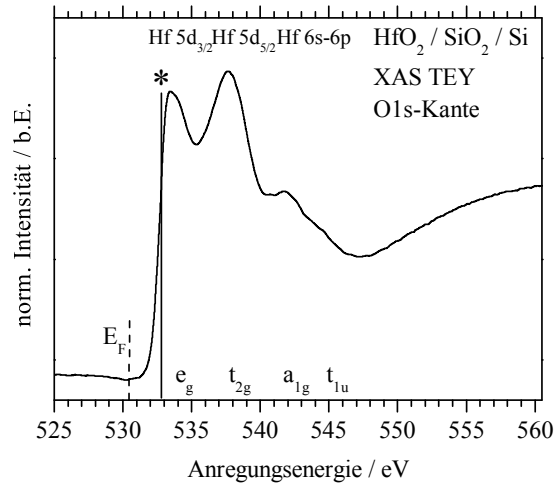


Abbildung 5.20: XAS TEY-Spektrum der Probe HfO2_R an der O1s-Kante, normiert auf die Absorption pro Atom

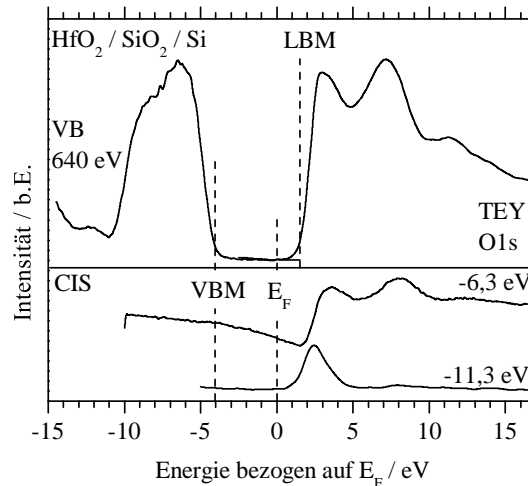


Abbildung 5.21: Kombinierte partielle Zustandsdichte von HfO₂ (Probe HfO2_R) für das Valenzband und das Leitungsband bestimmt mittels XPS- und XAS-Messungen. Im unteren Teil sind jeweils ein CIS-Spektrum im Valenzband (6,3 eV) und bei 11,3 eV, dem Ansatz des 3-Loch-Auger-Prozesses gezeigt. Alle Energien sind bezogen auf E_F . Die gestrichelten Linien markieren jeweils VBM, LBM und E_F .

In Abb. 5.21 ist im oberen Teil die kombinierte elektronische Struktur aus den O1s-XAS und VB-Spektren gezeigt. Um dieses Bild zu erhalten, wurde die Bindungsenergie des O1s-Rumpfniveaus (-530,5 eV) als gemeinsame Referenz genommen und damit die Lage der Fermienergie für die XAS Daten bestimmt. Das Valenzbandmaximum (VBM) bei -4 eV und das Leitungsbandminimum (LBM) bei 1,5 eV sind jeweils gekennzeichnet. Beide Werte wurden mittels eines linearen Fits des jeweiligen Ansatzes und dessen Schnittpunkt mit dem Untergrund bestimmt. Es ergibt sich damit eine Bandlücke von

5,5 eV aus der Kombination von VB und XAS Spektren. In der Literatur schwanken die Werte für die Bandlücke zwischen 5,1 eV [70] (ermittelt mittels XPS und XAS) und 5,9 eV [73] (ermittelt mittels VEELS). Nguyen et al. kommen zu einer Bandlücke von 5,56 eV aus VUV-Ellipsometrie Messungen. [71]. Ergebnisse aus XPS kombiniert mit IPES Messungen zeigen einen Wert von 5,8 eV. [72]. Im unteren Teil in Abb. 5.21 sind jeweils CIS-Spektren bei einer Bindungsenergie von -6,3 eV und -11,3 eV gezeigt, wobei die erste der Position des Hauptpeaks im Valenzband und die zweite der Position des Ansatzes des 3-Loch-Augers entspricht. Zusätzlich sind im CIS-Spektrum bei -6,3 eV wiederum zwei Peaks zu erkennen, welche auch im TEY vorhanden sind. Die Position des ersten Peaks ist um 0,5 eV und die des zweiten um 0,8 eV zu höheren Energien verschoben. Am auffälligsten im Spektrum ist jedoch die Anti-Resonanz die bereits fast 10 eV unterhalb der Fermienergie beginnt. Somit erstreckt sich die Anti-Resonanz nicht nur über die Bandlücke, sondern auch bis in das Valenzband hinein. Aufgrund der Dipol-Auswahl-Regel, welche der XAS zugrunde liegt (siehe Kap. 2.4), müssen die Ursache dieser Fano-Resonanz sauerstoffbasierte Zustände sein.

5.2.1.5 RIXS-Ergebnisse

Abb. 5.22 zeigt die Ergebnisse der RIXS-Messungen von HfO_2 -Pulver (Probe HfO_2_P) an der $\text{O}1s$ Kante. Die Anregungsenergie reicht von 529 eV bis 539,5 eV und die Emissionsenergie von 518 eV bis 532 eV. Die Darstellung erfolgt einmal mittels logarithmischer (a) und einmal mittels linearer (b) Farbkodierung. Die logarithmische Darstellung bietet den Vorteil, dass schwache Emissionen ebenfalls sichtbar werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit auch Zustände in der Bandlücke (Defektzustände) zu erkennen, was in der linearen Darstellung schwieriger ist. Aufgrund der XAS-Ergebnisse in Abb. 5.20 werden zwei starke Absorptionen bei 533 eV und 538 eV erwartet. Diese sind auch deutlich zu erkennen. Aufgrund der stärkeren Dispersion der Bänder im HfO_2 im Vergleich zu den Molekülorbitalen im CoPc, ist es nicht verwunderlich, dass anstatt der scharfen Emissionen und Absorptionen wie im CoPc (Abb. 5.7(a) und Abb. 5.7(b)) breitere Strukturen zu erkennen sind. In beiden Abbildungen sind jeweils die Rayleigh-Linie in schwarz und gestrichelt und der Raman-Verlust über die Bandlücke in schwarz und durchgezogen gekennzeichnet. Die Energiedifferenz beträgt dabei 5,6 eV. Während die Raman-Linie in der logarithmischen Darstellung genau am Spektrum liegt, ist in der linearen Darstellung in Abb. 5.22(b) eine Lücke zu erkennen. Aufgrund der Emissionen und Absorptionen aus den bzw. in die Defektzuständen ist es nicht so einfach möglich das VBM und LBM aus den Daten zu bestimmen.

In Abb. 5.22(c) ist die elektronische Struktur durch Kombination eines Emissionsspektrums und eines Absorptionsspektrums, jeweils als Schnitt bei der angegebenen Energie aus den RIXS Daten genommen, gezeigt. Beide Spektren sind über eine gemeinsame Ener-

gieachse dargestellt. Der schwache Peak bei 534 eV ist die Emission der Rayleigh-Linie. Die Bestimmung der Bandlücke mittels der Extrapolation der Flanke im XES- und XAS-Spektrum führt zu einem Wert von 4,2 eV, welcher deutlich kleiner ist als jener aus Abb. 5.21. Dieser Wert ist viel kleiner als die Literaturwerte und entsteht durch die Defektzustände in der Nähe des VBM und des LBM. Es muss sich dabei um sauerstoffbasierte Defekte handeln, da die Messungen an der O1s Kante durchgeführt wurden. Des Weiteren muss es sich aufgrund des atomaren Charakters der Methode um atomare Defekte handeln.

Das korrekte VBM wurde aus der zweidimensionalen Darstellung der RIXS-Daten in Kombination mit Abb. 5.22(c) bestimmt. Dabei wurde angenommen, dass in erster Näherung die zweidimensionale Darstellung die Form eines Rechtecks annehmen sollte. Das bedeutet, dass das VBM und LBM keine Energieabhängigkeit zeigen sollten. Letzteres ist, wie in Abb. 5.22(b) zu sehen, nicht der Fall. Auf Basis dieser Erkenntnis wurde nachfolgende Methode verwendet, um die korrekte Lage des VBM und LBM zu bestimmen. Das VBM ist mittels der roten vertikalen Linie gekennzeichnet. Dabei wurde die Emissionsenergie gewählt, welche in der logarithmischen Darstellung gleichzeitig die vertikale Begrenzung des Bereiches mit hoher Intensität (roter Bereich) darstellt. Es ergibt sich eine Energie von 527 eV für das VBM. In der linearen Darstellung gestaltet sich die Definition des VBM schwieriger. Das LBM kann mit Hilfe der Raman-Linie bestimmt werden. Durch diese Linie sind das VBM und das LBM gekoppelt. Das bedeutet, dass beide Linien einen gemeinsamen Punkt auf der Raman-Linie besitzen. Dadurch ergibt sich das LBM bei 532,6 eV Anregungsenergie. In den RIXS-Daten ist das LBM durch die horizontale rote Linie gekennzeichnet. Diese Linie bildet in der logarithmischen Darstellung wiederum die horizontale Grenze des Bereichs mit hoher Intensität. Somit ist aus den zweidimensionalen RIXS-Daten das VBM (527 eV) und LBM (532,6 eV) bestimmt. Überträgt man die gefundenen Werte für das VBM und LBM in Abb. 5.22(c), ergeben sich die beiden roten Linien und eine Energielücke von 5,6 eV. Diese Linien beschreiben den Verlauf an den Kanten des Valenz- bzw. des Leitungsbandes. Alle Emissionen oberhalb des VBM und unterhalb des LBM werden Defektzuständen zugeschrieben. Die Messungen an der HfO₂-Pulver Probe dienen als Referenz und zum besseren Verständnis der Daten an dünnen ALD-Schichten (Probe HfO₂_S7 und HfO₂_C3).

In Abb. 5.23 sind die RIXS Ergebnisse der Proben HfO₂_S7 (kurz S7) und HfO₂_C3 (kurz C3) an der O1s Kante gezeigt. Beide Proben sind dünne ALD-Schichten auf SiO₂, wobei die Probe S7 eine Dicke von etwa 1 nm und die Probe C3 von etwa 4 nm aufweist. Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an die Ergebnisse der Messungen am HfO₂-Pulver. Die Resultate für Probe S7 sind in Abb. 5.23(a), 5.23(c), 5.23(e) und jene für Probe C3 in Abb. 5.23(b), 5.23(d), 5.23(f) dargestellt. Es sind deutlich Unterschiede im Vergleich mit dem Pulver sichtbar. Zum ersten ist bei beiden Proben das Absorptionsfeature bei 533 eV Anregungsenergie (AE) deutlich schwächer ausgeprägt, während das Feature bei 538 eV

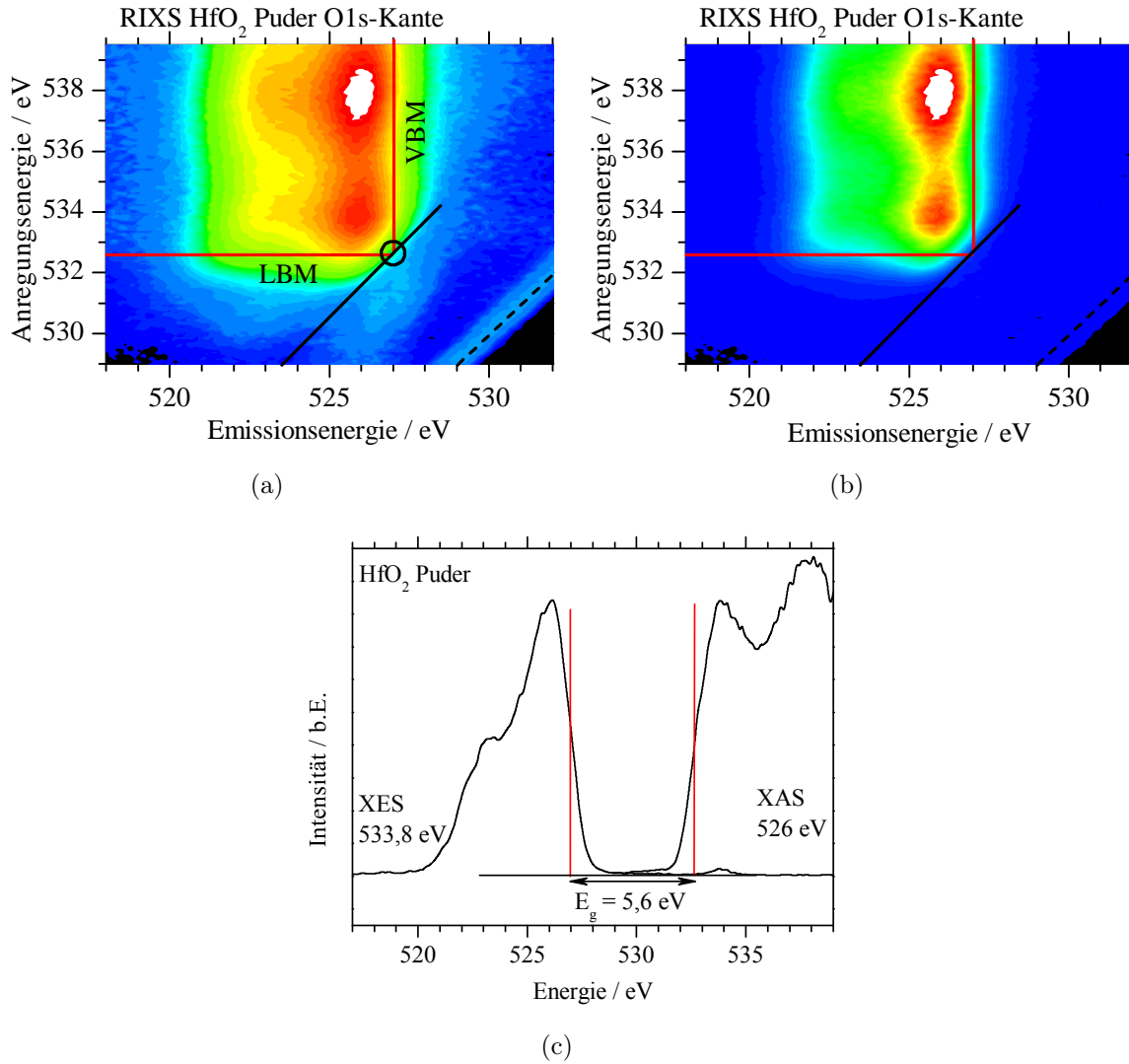


Abbildung 5.22: RIXS-Daten von HfO₂-Pulver an der O1s-Kante logarithmisch (a) und linear (b) dargestellt. Die gestrichelte Linie bezeichnet die Rayleigh-Linie und die durchgezogene schwarze Linie den Raman-Verlust über die Bandlücke. Das VBM und LBM sind jeweils mit Hilfe der roten Linien veranschaulicht. (c): Kombination aus Emissions- und Absorptionsspektrum zur Bestimmung der elektronischen Struktur und der Bandlücke.

AE die gleiche hohe Intensität besitzt wie bei der HfO₂-Pulver-Probe. Bezüglich des Features bei 533 eV AE gibt es auch Unterschiede zwischen den beiden ALD-Schichten. So ist die Intensität bei der 4 nm dicken Probe deutlich höher als bei der 1 nm Schicht. Diese Unterschiede sind sowohl in der logarithmischen als auch in der linearen Darstellung erkennbar. Somit ist eindeutig klar, dass dieses Feature vom HfO₂ stammt und mit zunehmender Schichtdicke eine höhere Intensität aufweist. Das Feature bei 538 eV hingegen ist eine Überlagerung von HfO₂ und SiO₂. SiO₂ besitzt sein Absorptionsmaximum ebenfalls bei einer Anregungsenergie von etwa 538 eV [106]. Der zweite Unterschied zwischen den Daten der Proben S7 und C3 im Vergleich zu den Daten am Pulver ist die Form und

der Verlauf der Daten. Während in Abb. 5.22(a) und Abb. 5.22(b) die Form in erster Näherung durch ein Rechteck mit einer Breite von etwa 7 eV in Emissionsrichtung und etwa 8,5 eV in Absorptionsrichtung (in linearer Darstellung) beschrieben werden kann, ist dies bei den Daten der Proben S7 und C3 nicht möglich. Während die Breite in Absorptionsrichtung etwa gleich bleibt, ist im Bereich zwischen 536 eV und 539,5 eV AE bei beiden Proben eine deutlich Verbreiterung zu erkennen. Das Spektrum verbreitert sich auf etwa 10 eV in Emissionsrichtung. Die Ursache ist die unterschiedlich Breite des Valenzbandes zwischen SiO_2 und HfO_2 . Während das Valenzband von HfO_2 etwa 6 eV [18] breit ist, besitzt jenes von SiO_2 eine Breite von 10 eV [153]. Die Abweichung von der Form im Vergleich zu den Pulver-Daten ist bei der 1 nm dicken Schicht ebenfalls besonders gut in der linearen Darstellung zu erkennen. Letzteres ist auch ein Resultat der geringen Intensität des HfO_2 -Features bei 533 eV AE. Dies führt ebenfalls dazu, dass die Lücke zwischen den Daten und der Raman-Linie größer ist als bei der Probe C3 und bei den Pulver-Daten. In der linearen Darstellung der Probe C3 in Abb. 5.23(d) ist der Unterschied zu den HfO_2 -Pulver-Ergebnissen nicht mehr so deutlich.

In Abb. 5.23(e) und Abb. 5.23(f) sind jeweils die elektronische Struktur aus der Kombination von Emissionsspektrum und Absorptionsspektrum für die Proben S7 respektive C3 dargestellt. Das schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnis entsteht durch die geringe Schichtdicke von HfO_2 . Die Spektren wurden an den selben Energien ausgewählt wie bei den Pulver-Daten. Die kleinere Emission bei 534 eV ist wiederum aufgrund der Rayleigh-Linie. Die Bandlücke wurde bei beiden Proben jeweils mit Hilfe der Lage des VBM und LBM, bestimmt aus den Abb. 5.23(a) und 5.23(b), ermittelt. Dabei ergab sich ein Wert von 6,0 eV für die 1 nm dicke Schicht (S7) und 5,8 eV für die 4 nm dicke Schicht (C3). Der größere Wert bei der Probe S7 im Vergleich zur Probe C3 könnte ein Resultat der geringen Schichtdicke, wie es auch in den EELS-Ergebnissen zu sehen ist, sein oder auch durch die Überlagerung der Emission bzw. Absorption aus dem SiO_2 Substrat herrühren. Letzteres könnte auch der Grund dafür sein, dass beide Proben nicht den Wert von 5,6 eV für das HfO_2 Pulver vorweisen. In den beiden Abbildungen ist ebenfalls deutlich die Zunahme in der Intensität des Absorptionspeak bei 534 eV relativ zur Intensität bei 538 eV bei steigender Schichtdicke erkennbar. Während der Peak bei 1 nm Schichtdicke etwa 30% der Intensität des Peaks bei 538 eV besitzt, steigt diese bei 4 nm Schichtdicke auf etwa 60% an und erreicht im Pulver fast 90%. Bei der 1 nm dicken Schicht ist ebenfalls die Schulter im Emissionsspektrum bei 523 eV nicht zu erkennen, wohingegen diese bei der 4 nm dicken Schicht schon erkennbar ist.

Zur näheren Untersuchung der Beiträge von SiO_2 in den RIXS-Daten ist in Abb. 5.24(a) und Abb. 5.24(b) jeweils ein Emissionsspektrum bei 538 eV Anregungsenergie in schwarz gezeigt. Diese Energie entspricht dem zweiten Peak im XAS von HfO_2 und dem ersten Peak im XAS von SiO_2 [106]. Zusätzlich ist in beiden Fällen das Emissionsspektrum des HfO_2 -Pulvers bei der gleichen Anregungsenergie in blau gezeigt. Es ist deutlich der

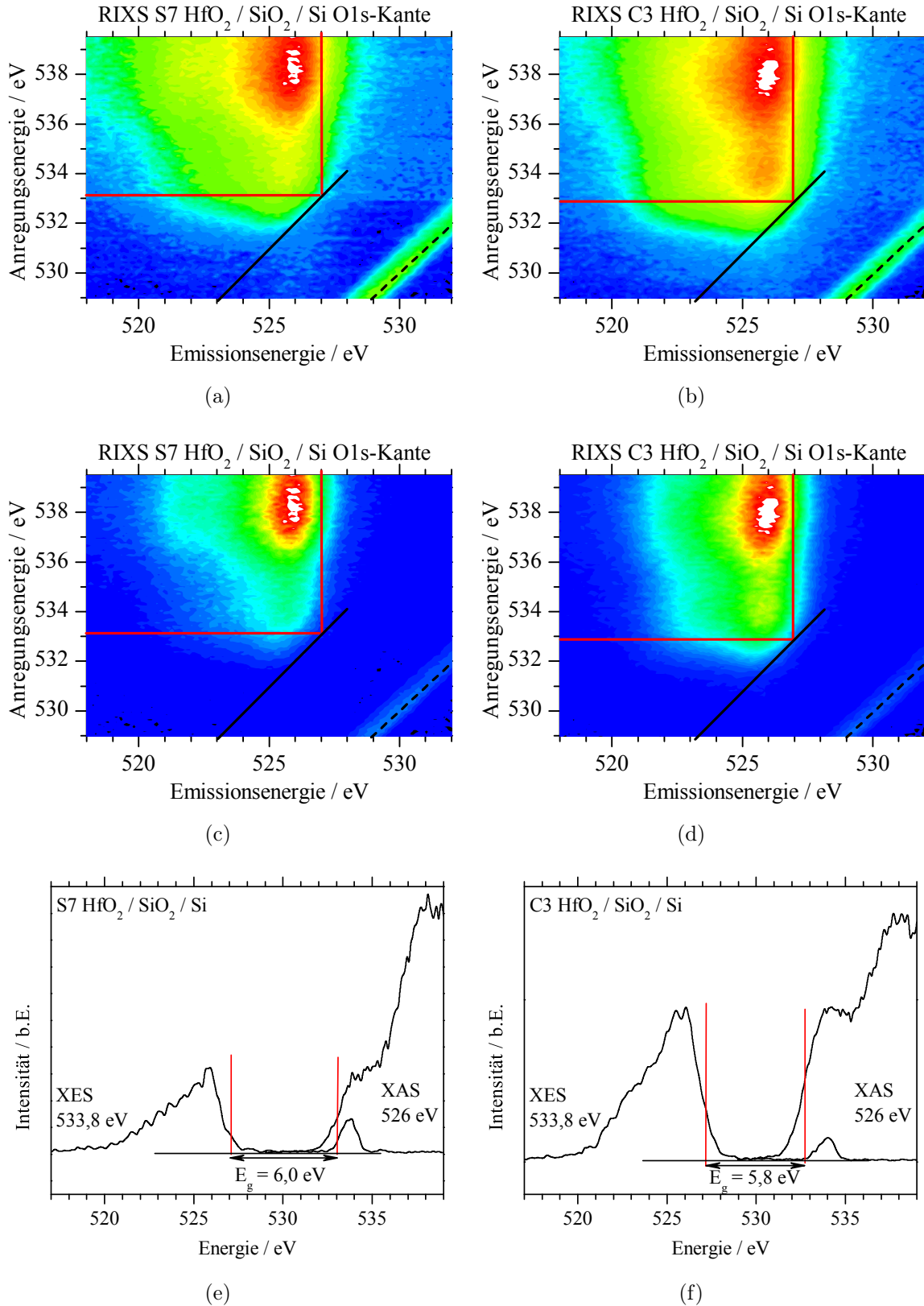


Abbildung 5.23: RIXS-Daten der HfO₂-Proben S7 und C3 an der O1s-Kante logarithmisch (a,b) und linear (c,d) dargestellt. Die gestrichelte Linie bezeichnet die Rayleigh-Linie und die durchgezogene schwarze Linie den Raman-Verlust über die Bandlücke. Das VBM und LBM sind jeweils mit Hilfe der roten Linien veranschaulicht. (e,f): Kombination aus Emissions- und Absorptionsspektrum zur Bestimmung der elektronischen Struktur und der Bandlücke. (S7 e, C3 f)

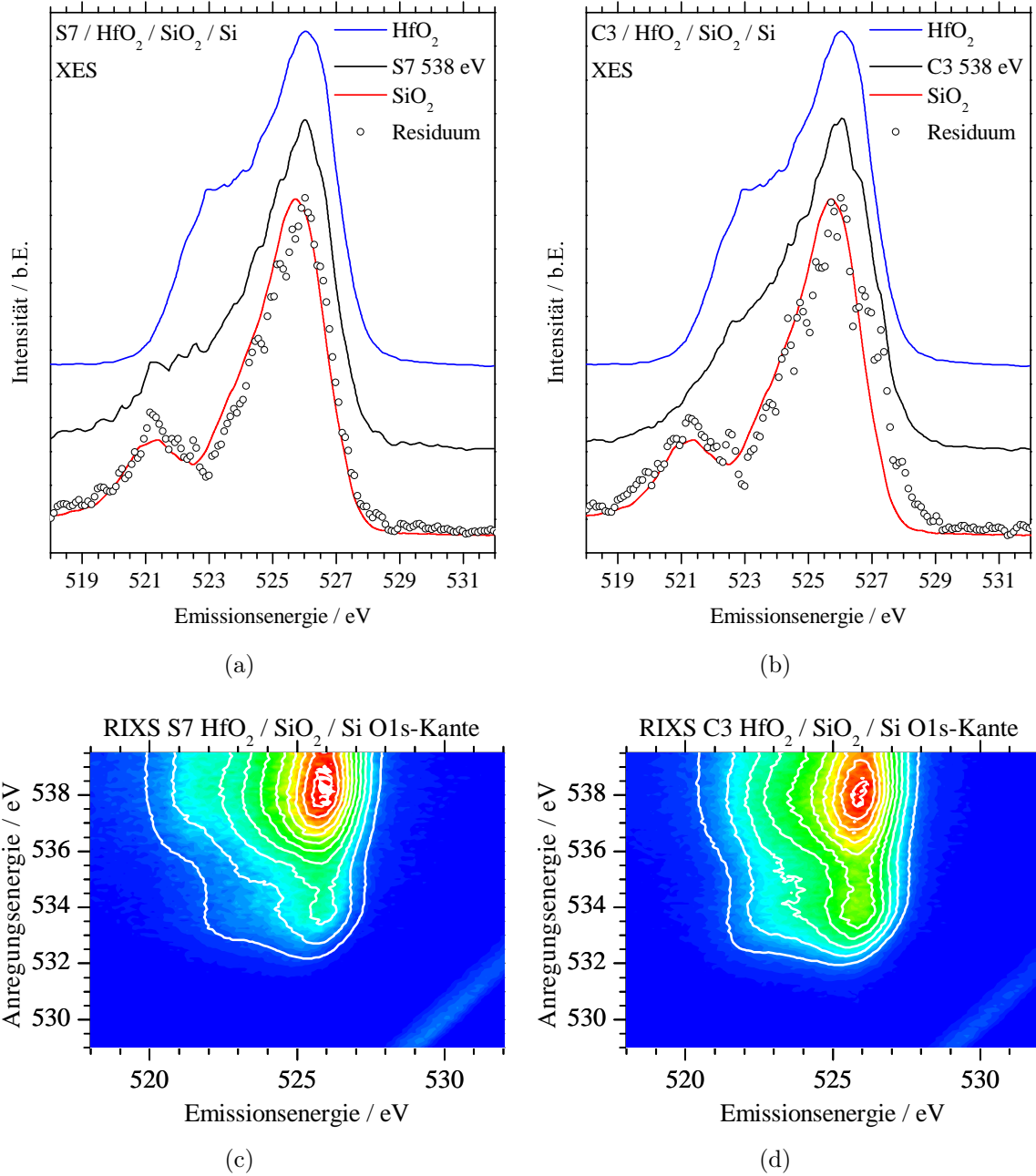


Abbildung 5.24: Emissionsspektrum bei 538 eV zusammen mit den entsprechenden Spektren von purem HfO_2 und SiO_2 für Probe S7 (a) und Probe C3 (b). Gewichtete Differenz zwischen dem Spektrum der jeweiligen Probe und dem Spektrum von HfO_2 als Residuum gezeigt. Simulierte Daten aus Daten von purem HfO_2 und SiO_2 zusammen mit den Daten der jeweiligen Probe; S7 (c) und C3 (d).

Unterschied zwischen dem Spektrum bei Probe S7 zu erkennen. Während bei der Anregungsenergie von 538 eV die Schulter bei 523 eV Emissionsenergie schwach auftritt, existiert noch ein Beitrag bei 521,5 eV, welche nicht im Spektrum von purem HfO_2 zu beobachten ist. Im Spektrum der 4 nm dicken Schicht ist die Schulter bei 523 eV deutlich zu erkennen, wobei zusätzlich eine schwache Schulter bei 521,5 eV auftritt. Daraus lässt

sich darauf schließen, dass das Emissionsspektrum der ALD-Schichten eine Linearkombination der Form $I_{ALD} = x \cdot I_{HfO_2} + (1 - x) \cdot I_{SiO_2}$ aus dem Spektrum von purem HfO_2 und SiO_2 darstellt. Für die Bestimmung des Faktor x wurde das Spektrum von purem HfO_2 (Pulver) von den Ergebnissen an den beiden ALD-Schichten abgezogen. Der Faktor x wurde dabei so variiert, dass es zu einer bestmöglichen Übereinstimmung zwischen der Differenz (gepunktete Spektrum) und dem Spektrum von purem SiO_2 kommt (Residuum). Er betrug im Fall von S7 0,35 und im Fall von C3 0,65. In rot ist jeweils über das Residuumspektrum das Emissionsspektrum von purem SiO_2 gelegt und es zeigt sich, dass in den RIXS-Daten der 1 nm und 4 nm dicken HfO_2 mehr oder weniger starke Beiträge von SiO_2 vorhanden sind.

In Abb. 5.24(c) und Abb. 5.24(d) sind jeweils noch einmal die RIXS-Daten in linearer Darstellung gezeigt. Ihnen überlagert sind simulierte gewichtete Daten aus den Ergebnissen an Messungen von purem HfO_2 und purem SiO_2 . Diese Daten wurden jeweils mit den oben bestimmten Faktoren gewichtet addiert und als Kontourplot in weiß mit den Messergebnissen an den beiden ALD-Schichten überlagert. Es ergibt sich auch hier eine erstaunliche Übereinstimmung der Ergebnisse. Es ist fast möglich alle Features zu reproduzieren, z.B. die Zunahme der Breite des Valenzbandes im Energiebereich zwischen 536 eV und 539,5 eV Anregungsenergie. Durch die Überlagerung sind ebenfalls die Features vom HfO_2 selbst besser zu erkennen. So z.B. die Emissionen bei 534 eV Anregungsenergie, welche eindeutig vom HfO_2 stammen. Die korrekte Wiedergabe der Intensität der Rayleigh-Linie ist jedoch, aufgrund der niedrigen Intensität selbiger in den puren Proben, nicht möglich.

5.2.1.6 EELS-Ergebnisse

In Abb. 5.25(a) sind die Ergebnisse der EELS-Messungen an der Probe HfO_2 _12 in Abhängigkeit der ALD-Zyklenanzahl dargestellt. Zur besseren Übersicht ist wiederum nur jedes zweite Spektrum gezeigt. Die Messungen wurden mit einer Primärenergie der Elektronen von 50 eV durchgeführt. Der elastische Kanal wurde auf eins normiert. Zusätzlich sind die einzelnen Spektren mit einem Faktor von 45 skaliert und auf die Intensität des Substrates bei 14 eV Verlustenergie normiert worden. Die Verlustfunktion wird vom Verlustfunktion-Ansatz dominiert, welcher einen Wert zwischen 6,1 eV und 8,6 eV für HfO_2 respektive das SiO_2 -Substrat aufweist (siehe Abb. 5.25(b)). Bereits nach dem ersten Zyklus ist eine große Verschiebung des Verlustfunktion-Ansatzes zu beobachten. Danach ist die Veränderung eher gering (trotzdem noch stetige Abnahme) und das Spektrum wird durch eine Veränderung der Linienform dominiert. Innerhalb der Bandlücke sind einige lokalisierte Features bei etwa 5 eV und 6 eV Verlustenergie zu erkennen. Letztere stammen vom SiO_2 und verringern sich mit Zunahme der ALD-Zyklenanzahl. Diese lokalisierten Zustände werden entweder restlichem Kohlenstoff nach der Reinigung oder Sauerstofffehlstellen nahe der Oberfläche der Probe zugeschrieben.

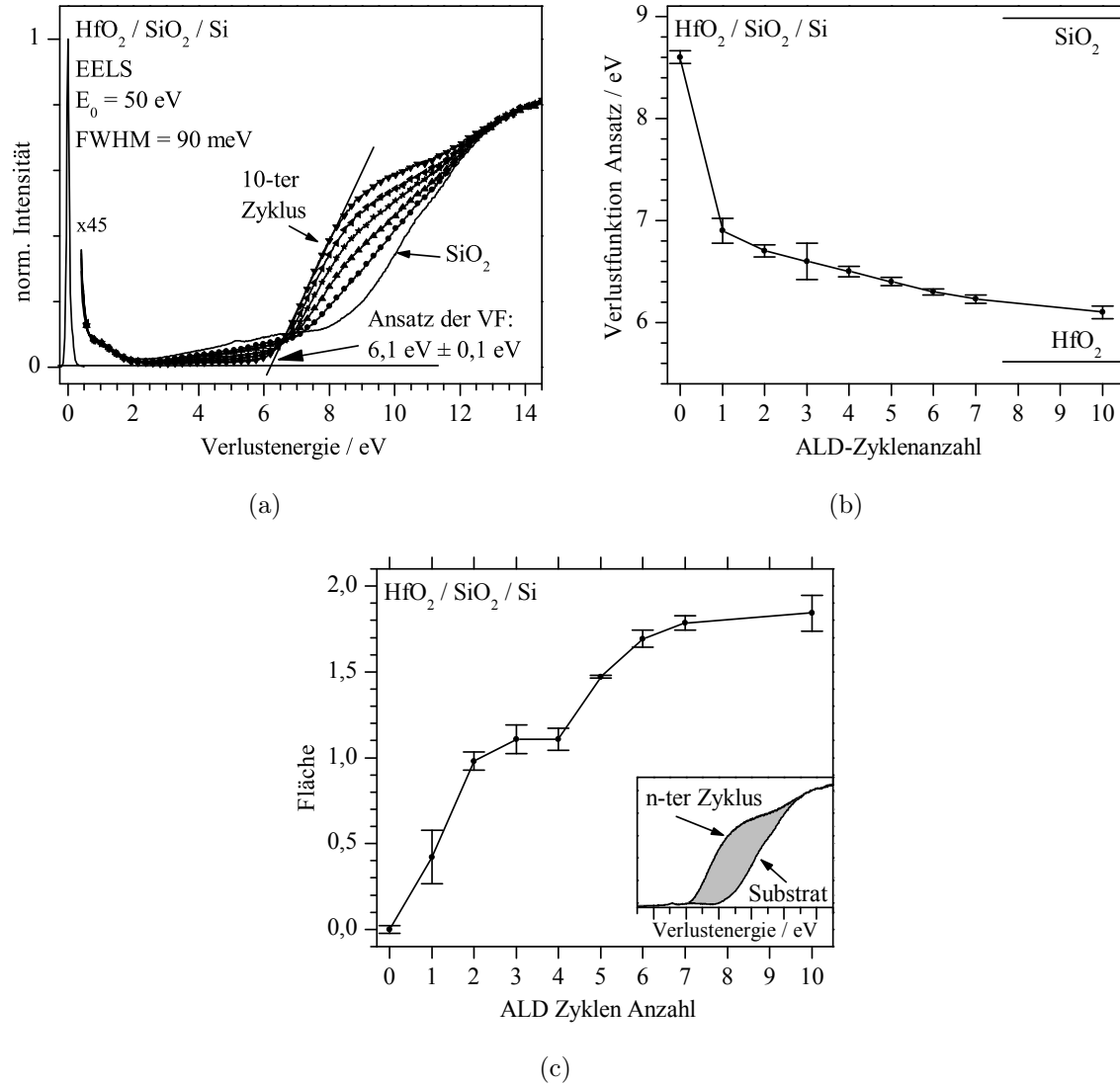


Abbildung 5.25: (a) EELS-Spektren mit 50 eV Anregungsenergie nach jedem Zyklus für Probe HfO₂_12. Zur besseren Übersicht ist nur jeder zweite Zyklus gezeigt. (b) Verlauf des Verlustfunktion Ansatzes und (c) Verlauf der Fläche zwischen Substrat und n-tem Zyklus in Abhängigkeit der ALD-Zyklenanzahl

In Abb. 5.25(b) ist der Verlauf des Verlustfunktion-Ansatzes in Abhängigkeit der ALD-Zyklenanzahl gezeigt. Der jeweilige Wert wurde durch eine lineare Extrapolation des Ansatzes und dessen Schnittpunkt mit der Grundlinie bestimmt. Für das SiO_2 -Substrat ergibt sich ein Wert von 8,6 eV während nach zehn Zyklen der Wert bei 6,1 eV liegt. Der Unterschied zum Literaturwert von 8,9 eV [154] für SiO_2 kommt wahrscheinlich durch das Dipolmoment der existierenden -OH Gruppen auf der Oberfläche. Jene Gruppen sind für die ALD notwendig und ein Resultat des Ätzen in verdünnter Flusssäure (HF). Das zusätzliche Dipolmoment beeinflusst die Elektronen, wenn diese mit der Oberfläche interagieren und reduziert die Energie der inelastisch gestreuten Elektronen. Letzteres resultiert in der Verringerung des Verlustfunktion Ansatzes um 0,3 eV. Nach dem ersten Zyklus wird

ein Wert von 6,9 eV erreicht, was einer Verschiebung von 1,7 eV im Bezug auf das Substrat entspricht. Dieser relativ große Unterschied ist ein Resultat der Superposition der Verlust-Spektren von SiO_2 und HfO_2 . Aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit reicht bereits eine kleine Menge an HfO_2 aus um einen Unterschied in den Spektren hervorzurufen. Nach dem ersten Zyklus ist die Verringerung des Verlustfunktion Ansatzes pro ALD Zyklus kleiner und geht im zehnten Zyklus in eine Sättigung. Der Literaturwert für die HfO_2 -Bandlücke wird aufgrund der Entstehung eines Dipols an der $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ -Grenzschicht nicht erreicht. Dieser beeinflusst wiederum die gestreuten Elektronen, nur diesmal entgegengesetzt zum -OH Dipol auf der SiO_2 -Oberfläche. Die Dipolschicht entsteht wohlmöglich durch einen Ladungstransfer vom HfO_2 ins Silicium, was dazu führt, dass positive Ladungen im HfO_2 entstehen, welche durch entgegengesetzte Ladungen im Silicium abgeschirmt werden.

Zusätzlich zum Ansatz der Verlustfunktion kann die Fläche unter selbiger als Indikator für das Wachstum von HfO_2 dienen. Die Fläche ist dabei zwischen dem aktuellen Spektrum und der Spektrum des Substrates definiert (siehe Einschub in Abb. 5.25(c)). Die Ergebnisse sind in Abb. 5.25(c) in Abhängigkeit der Zyklenanzahl abgebildet. Die Fläche nimmt bis zum dritten Zyklus zu. Zwischen dem dritten und vierten Zyklus ist ein Plateau erkennbar. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei den nächsten vier Zyklen. Danach sind keine weiteren Veränderungen zu beobachten. Letzteres liegt daran, dass nach zehn Zyklen die Schichtdicke von 1 nm im Bereich der Detektionsgrenze der Methode bei dieser Energie liegt. Somit stammt die Information nur noch aus der HfO_2 -Schicht.

5.2.2 Al₂O₃

Al₂O₃ wurde mittels ALD auf einem Ruthenium-Substrat abgeschieden. Die spektroskopischen Untersuchungen werden im folgenden zusammengefasst. Als erstes werden die SR-XPS- und ResPES-Ergebnisse gefolgt von den XAS- und EELS-Ergebnissen gezeigt.

5.2.2.1 SR-XPS-Ergebnisse

In Abb. 5.26(a) ist das Übersichtsspektrum bei einer Anregungsenergie von 640 eV zu sehen. Es enthält die charakteristischen Peaks, welche für Al₂O₃ zu erwarten sind. Bei -531,6 eV BE liegt das O1s-Rumpfniveau. Die Al2p- und Al2s- Rumpfniveaus befinden sich bei -74,5 eV respektive -120 eV. Die Region um die Bindungsenergie der C1s- und Ru3d-Niveaus ist im Ausschnitt gezeigt. Der Peak bei -285 eV könnte sowohl zum Ru3d als auch zum C1s Niveau gehören. Zusätzlich müsste im Fall von Ruthenium eine Emission bei -280 eV zu erkennen sein. Da letzteres nicht beobachtet wird, kann der Peak bei -285 eV dem Kohlenstoff, welcher von Prekursorresten stammen könnte, zugeordnet werden.

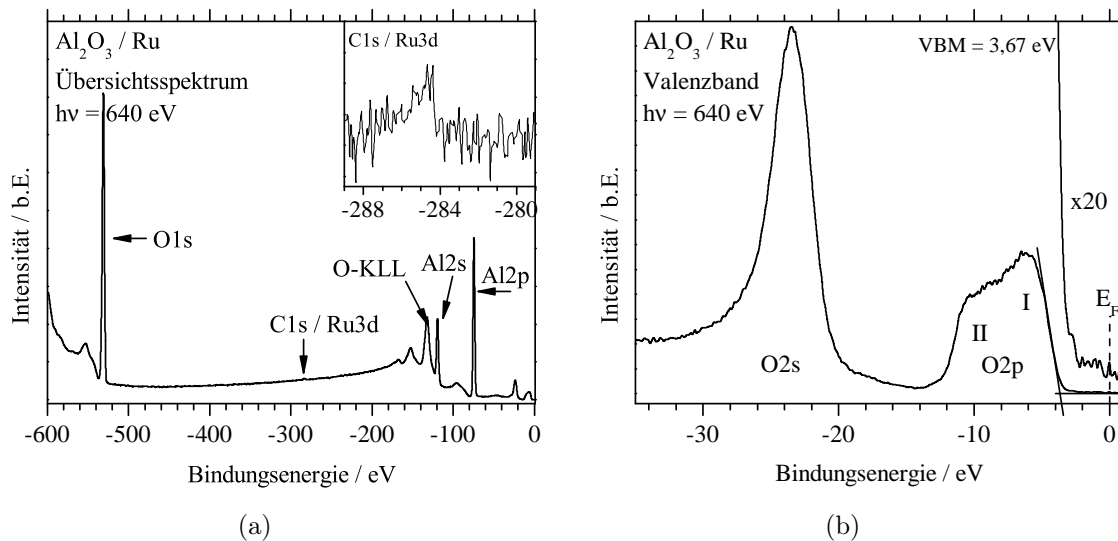


Abbildung 5.26: Übersichtsspektrum (a) und Valenzband (b) von Al₂O₃ bei 640 eV Anregungsenergie

Die Valenzbandregion bei einer Anregungsenergie von 640 eV ist in Abb. 5.26(b) gezeigt. Das Spektrum wird vom O2s-Niveau bei -23,5 eV Bindungsenergie dominiert. Zusätzlich findet sich ein 7 eV breites Band mit zwei Peaks (I, II) bei -6,2 eV und -9,5 eV. Die Abstand zwischen den beiden Emissionen ist 3,3 eV. Die Breite des Valenzbandes ist in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen von Robertson [155]. Das Valenzband in Aluminiumoxid besteht im oberen Teil (kleinere Bindungsenergie) aus O2p-Zuständen und im unteren Teil (größere Bindungsenergie) aus hybridisierten Al3s3p/O2p-Zuständen. Mit Hilfe eine linearen Fits der oberen Valenzbandkante wurde das VBM zu einem Wert

von -3,67 eV bestimmt, wobei es aber auch noch oberhalb des VBM zu Emissionen kommt. Der Wert von -3,67 eV ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [107].

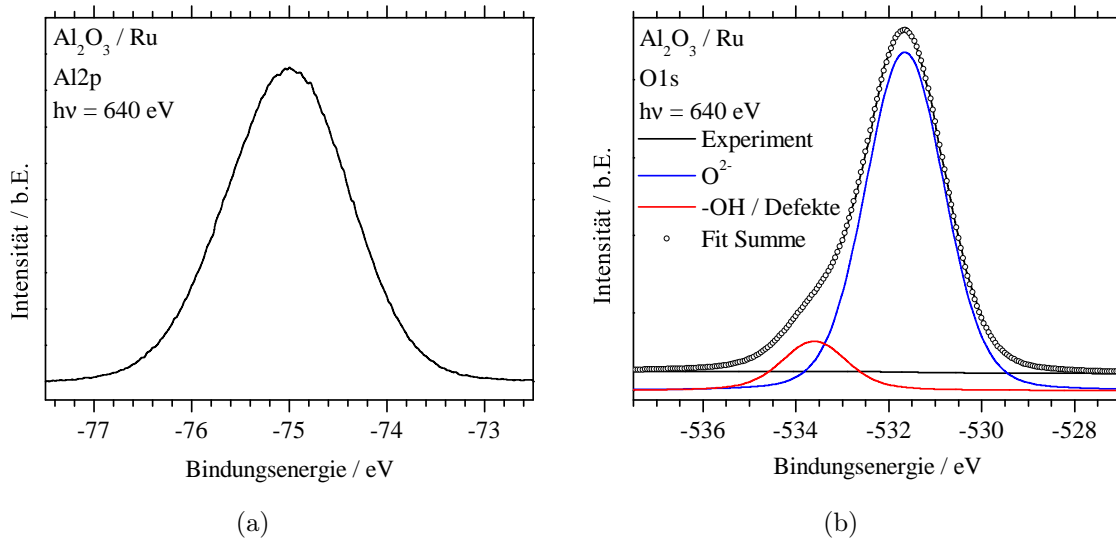


Abbildung 5.27: (a) Al₂p- und (b) O1s-Rumpfniveau von Al₂O₃ gemessen bei 640 eV Anregungsenergie. O1s Spektrum inklusive Peak-Zerlegung

Abb. 5.27(a) und 5.27(b) zeigen die Al₂p- und O1s-Rumpfniveaus bei 640 eV. Der Al₂p Peak liegt bei -75 eV Bindungsenergie und hat eine Breite von 1,5 eV, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist [107]. Im O1s-Spektrum wurde eine Peakzerlegung durchgeführt, wobei zwei Voigt-Peaks zum Fitten des Spektrums benutzt wurden. Die Hauptlinie, welche den O²⁻-Zustand wieder spiegelt, liegt bei -531,7 eV und hat eine Breite von 2 eV. Die Nebenlinie bei -533,6 eV hat eine Breite von 1,8 eV. Der Abstand der beiden Linien beträgt 1,9 eV. Die zweite Komponente kann -OH Gruppen zugeordnet werden, welche durch die ALD zustande kommen. Des Weiteren können aber auch Defekte zu Schultern im O1s-Spektrum führen.

Das Sauerstoff KLL-Auger-Spektrum von Al₂O₃ ist in Abb. 5.28 dargestellt. Das Spektrum unterteilt sich in drei Bereiche, wobei der erste von 460 eV bis 478 eV kinetischer Energie reicht und den KL₁L₁-Auger bei 472,4 eV (¹S₀) beinhaltet. Zusätzlich findet sich ein weiterer Peak A bei 467,3 eV. Der Abstand der beiden Peaks beträgt 3,9 eV. Der zweite Bereich erstreckt sich von 478 eV bis 498 eV und stellt den KL₁L₂₃ Auger da. Letzterer besteht aus einem Singlett- und einem Triplet-Zustand bei 487,6 eV (¹P₁) und 493,4 eV (³P). Gleichfalls wie im ersten Bereich ist ein weiterer Peak B bei 483 eV zu erkennen. Der Abstand zwischen der Singlett- und Triplet Linie beträgt 5,8 eV. Der letzte Bereich bei einer kinetischen Energie größer als 498 eV enthält den dominierenden Singlett-Peak (¹D₂) bei 507,5 eV und wird dem KL₂₃L₂₃-Auger zugeordnet. Zusätzlich zum ¹D₂ existiert ein ¹S₀ und ein ³P_{0,2} Zustand. Ersterer liegt bei kleinerer kinetischer Energie und letzterer bei größerer. Da alle drei dieser Linien sehr nah zusammen liegen, wird meist nur

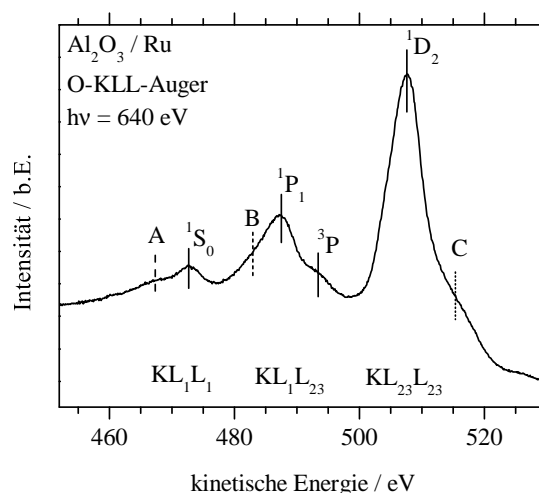


Abbildung 5.28: Sauerstoff KLL-Auger-Spektrum von Al_2O_3 bei 640 eV Anregungsenergie; die erwarteten Übergänge sind durch Linien und zusätzliche Emissionen mit A, B und C gekennzeichnet

die stärkste beobachtet. Wie auch in den anderen beiden Bereichen ist ein zusätzlicher Peak C bei 515,2 eV zu erkennen. Diese Schulter hat die selben Ursachen wie schon für HfO_2 beschrieben (siehe Kap. 5.2.1.1). Aufgrund der starken Ausprägung der Schulter und der relativ geringen Intensität der -OH Komponente im O1s-Rumpfniveau (Abb. 5.27(b)) kann sie dem KL_{23}m zugeordnet werden. Das m bedeutet dabei, dass sich das zweite Loch im Metall befindet [149].

5.2.2.2 ResPES-Ergebnisse

Zusätzlich zu den SR-XPS-Messungen wurden auch ResPES-Daten an der O1s-Kante aufgenommen. Dabei wurden im Bereich von 525 eV bis 560 eV Anregungsenergie einzelne Valenzbänder von 1 eV bis -60 eV Bindungsenergie gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.29 gezeigt. An der Resonanzenergie von etwa 536,8 eV kommt es zur Erhöhung der Intensität im Bereich des Valenzbandes, des O2s Niveaus (-23 eV) und bei -28 eV Bindungsenergie. Zusätzlich sind zwei Intensitätszunahmen bei -42 eV und -48 eV Bindungsenergie zu beobachten. Bei Erhöhung der Anregungsenergie kommt es zu einem unterschiedlichen Verlauf der Intensitäten an den zuvor genannten Bindungsenergien. Während sich die maximale Intensität im Valenzband und im Bereich des O2s immer bei gleicher Bindungsenergie befindet, verläuft die Intensität der anderen oben genannten Features unter einem Winkel von 45° . Letzteres ist gleichbedeutend mit konstanter kinetischer Energie und somit handelt es sich um Auger-Kanäle. Die kinetischen Energien sind die selben wie zuvor im O-KLL-Spektrum beschrieben. Kurz vor der Resonanz sind im Bereich zwischen VB und O2s zwei weitere Linien, welche in blau gezeichnet sind, unter einem Winkel von $67,5^\circ$ zu beobachten. Diese Linien zeigen den gleichen Verlauf wie in den ResPES-Daten

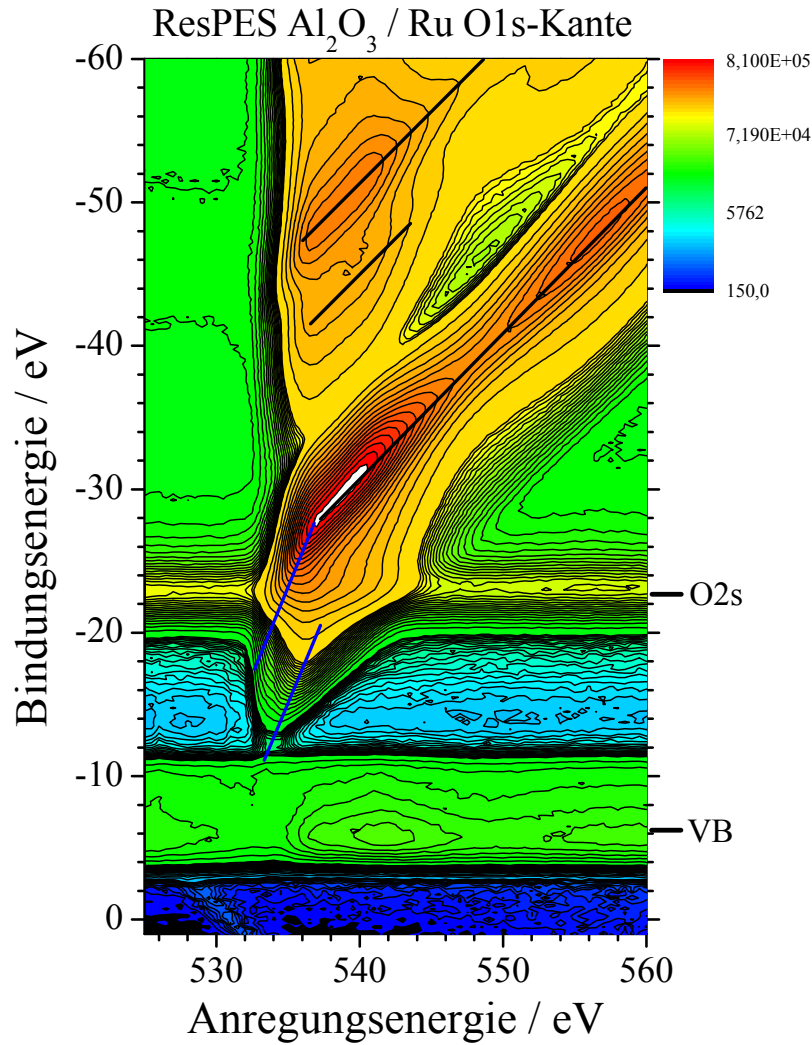


Abbildung 5.29: ResPES-Daten von Al_2O_3 an der O1s-Kante im Energiebereich von 1 eV bis -60 eV. Das O2s-Rumpfniveau sowie das Valenzband sind gekennzeichnet. Die diagonale Linie im linken unteren Bereich ist die Anregung des O1s-Rumpfniveaus mit der zweiten Ordnung. 45° Auger-Linien sind in schwarz und 67,5° Linien in blau dargestellt.

von HfO_2 in Abb. 5.17 und werden deshalb dem gleichen Prozess (3-Loch-Auger) zugeordnet. In den ResPES-Daten von Al_2O_3 ist die obere Linie nicht durch ein Rumpfniveau überlagert und somit ist deren Verlauf deutlicher zu erkennen als bei HfO_2 . Es ist ebenfalls das Abknicken des $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ -Augers kurz vor der Resonanz zu beobachten. Die beiden Linien beginnen bereits bei einer Anregungsenergie von 534 eV und damit 2,8 eV vor der eigentlichen Resonanz.

5.2.2.3 XAS-Ergebnisse

Das XAS-Spektrum an der O1s-Kante gemessen im TEY Modus, ist in Abb. 5.30 zu sehen. Die Fermienergie ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet und das Spektrum ist auf

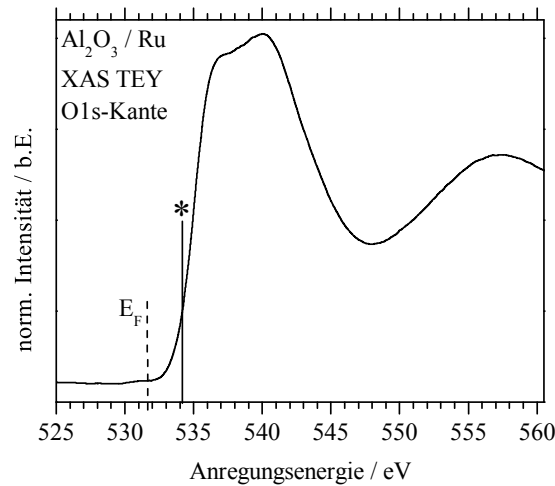


Abbildung 5.30: XAS TEY-Spektrum von Al_2O_3 an der O1s-Kante normiert auf die Absorption pro Atom

die Absorption pro Atom normiert. Der Ansatz des 3-Loch-Auger-Prozesses, welcher in den ResPES-Ergebnissen gefunden wurde, ist durch den Stern gekennzeichnet. Die Daten sind in Übereinstimmung mit den Daten von Yasuhara et al. [156], und Sanchez-Agudo et al. [157]. Es ist eine Doppel-Peak-Struktur zu erkennen, wobei der erste Peak bei 537 eV und der zweite bei 540 eV AE liegt. Der Abstand beträgt 3 eV. Beide Peaks sind ein Resultat der Hybridisierung zwischen O2p- und Al3s- bzw. Al3p-Zuständen [156]. Zusätzlich ist noch ein weiterer breiter Peaks bei 557 eV Anregungsenergie zu erkennen.

Die kombinierte elektronische Struktur aus O1s-XAS und VB-Spektren ist im oberen Teil in Abb. 5.31 gezeigt. Die Bindungsenergie des O1s-Rumpfniveaus (-531,6 eV) wurde als gemeinsame Referenz genommen und somit die Lage des Fermieniveaus in den XAS-Daten bestimmt. Das Valenzbandmaximum bei -3,6 eV und das Leitungsbandminimum bei 2,34 eV sind jeweils durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Beide Werte wurden ebenso wie im Fall von HfO_2 bestimmt. Es ergibt sich damit eine Bandlücke von rund 6 eV aus der Kombination von VB- und XAS-Spektren, welche damit zwischen 0,7 eV und 2,8 eV kleiner ist als die Werte in der Literatur [158, 159]. Grund dafür ist wohlmöglich der amorphe Charakter der ALD-Schichten oder Defektzustände in der Nähe des VBM und des LBM (wie schon bei HfO_2). Des Weiteren hängt die Bandlücke auch von der zur Herstellung der Schicht verwendeten Methode ab [160]. Die Werte in der Literatur schwanken zwischen 6,7 eV für ALD oder ALCVD (engl. Atomic Layer Chemical Vapor Deposition) Schichten [158, 161] bis zu 8,8 eV für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Saphir) [159]. Im unteren Teil von Abb. 5.31 sind jeweils CIS-Spektren bei einer Bindungsenergie von -6 eV und -13 eV gezeigt, wobei die erste der Position des Hauptpeaks im Valenzband und die zweite der Position des Ansatzes des 3-Loch-Augers entspricht. Im CIS Spektrum im Valenzband ist wiederum die Doppel-Peak Struktur zu erkennen, welche auch im TEY vorhanden ist. Die

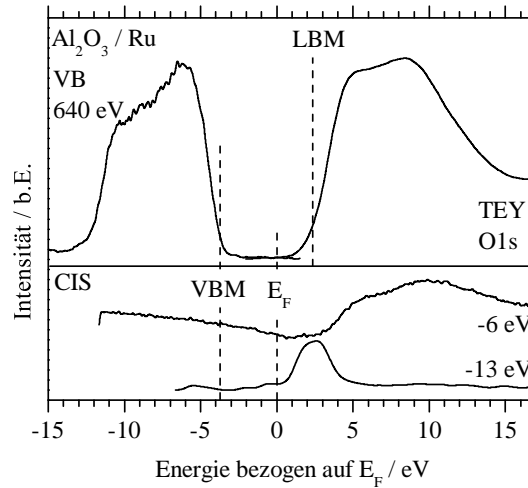


Abbildung 5.31: Kombinierte partielle Zustandsdichten für das Valenzband und das Leitungsband bestimmt mittels XPS- und XAS-Messungen an Al_2O_3 . Im unteren Teil sind jeweils ein CIS-Spektrum im Valenzband (6 eV) und bei 13 eV, dem Ansatz des 3-Loch-Auger-Prozesses, gezeigt. Alle Energien sind bezogen auf E_F . Die gestrichelten Linien markieren jeweils VBM, LBM und E_F .

Position des ersten Peaks ist um 1 eV und die des zweiten um 1,5 eV zu höheren Energien verschoben. Am auffälligsten im Spektrum ist jedoch die Anti-Resonanz, die bereits fast 10 eV unterhalb der Fermienergie beginnt. Somit erstreckt sich die Anti-Resonanz nicht nur über die Bandlücke, sondern auch wie schon im Fall von HfO_2 bis in das Valenzband hinein.

5.2.2.4 EELS-Ergebnisse

In Abb. 5.32 sind die Daten der EELS-Messungen bei einer Primärenergie der Elektronen von 50 eV gezeigt. Der elastische Peak bei 0 eV Verlustenergie wurde auf eins normiert. Zur besseren Sichtbarkeit der Verluste sind selbige mit einem Faktor von 20 skaliert. Das Spektrum zeigt einen deutlichen Anstieg bei Verlustenergien größer als 7,5 eV. Mit Hilfe einer linearen Extrapolation und deren Schnittpunkt mit der x-Achse lässt sich der Ansatz der Verlustfunktion bestimmen. Es ergibt sich ein Wert von 7,1 eV. Dieser ist größer als der von Hori et al. [158] und Tanner et al. [162] berichtete Wert von 6,9 eV für ALD- Al_2O_3 auf GaN und 4H-SiC. Nohira et al. [163] und Vitchev et al. [161] zeigen einen Wert von 6,7 eV für ALCVD-Schichten auf Si bzw. SiO_2 . Alle Werte sind kleiner als der in der Literatur berichtete Wert von 8,9 eV für α - Al_2O_3 , was dafür spricht, dass die ALD-Schichten amorpher Struktur sind. Etwa 2 eV vor dem Ansatz der Verlustfunktion (VF) sind ebenfalls Verluste zu erkennen. Dieser Bereich ist in Abb. 5.32 in grau vergrößert dargestellt. Es sind deutlich zwei Peaks bei einer Verlustenergie von 6,2 eV und 7,1 eV zu erkennen. Der erste Peak findet sich auch in Rechnungen und Messungen von Perevalov et al. [31] zu

Defekten in amorphen Al_2O_3 und wird den F-Zentren in Form von Sauerstofffehlstellen zugeordnet. Die Zuordnung des zweiten Peaks ist mit Hilfe der Literatur nicht möglich. Es könnte sich aber ebenfalls um Defektzustände handeln.

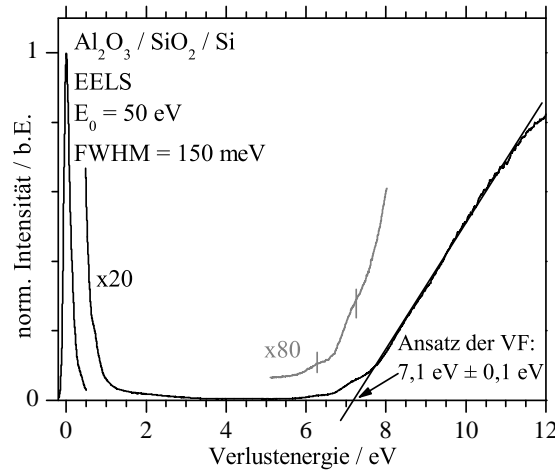


Abbildung 5.32: EELS-Spektrum von Al_2O_3 bei 50 eV Anregungsenergie. Der Ansatz der Verlustfunktion ist gekennzeichnet und zusätzlich in grau vergrößert dargestellt.

5.2.3 In_2O_3

In diesem Abschnitt werden die spektroskopischen Ergebnisse, inklusive SR-XPS, XAS und ResPES am In_2O_3 -Einkristall gezeigt.

5.2.3.1 SR-XPS-Ergebnisse

Das Übersichtsspektrum des In_2O_3 -Einkristalls ist in Abb. 5.33(a) gezeigt. Die stärksten Linien sind die 3d- und 4d-Emissionen des Indium bei -444,7 eV und -18,3 eV respektive die 1s Emission des Sauerstoffs bei -530 eV Bindungsenergie. Bei -79 eV Bindungsenergie liegt das In4p-Rumpfniveau. Weniger markante Features sind die O-KLL Augers bei einer Bindungsenergie von -130 eV, was einer kinetischen Energie von 510 eV entspricht. Der In MNN-Auger tritt bei einer Bindungsenergie von -240 eV auf. Letzterer überlagert bei dieser Anregungsenergie die C1s-Emission bei -285 eV. Bei Messungen mit 1000 eV Anregungsenergie (hier nicht gezeigt) sind vernachlässigbare Spuren von Kohlenstoff zu beobachten.

In Abb. 5.33(b) ist die Valenzbandregion bei 640 eV gezeigt, welche die flachen Rumpfniveaus In4d und O2s und das Valenzband beinhalten. Der In4d-Peak zeigt eine Schulter bei kleinerer Bindungsenergie, welche durch die Hybridisierung mit O2s-Zuständen kommt und nicht von metallisches Indium [85, 164]. Das Valenzband besteht hauptsächlich aus

O2p-Zuständen mit Beimischungen von In4d-, In5s- und In5p-Zuständen. Eine detailliertere Beschreibung des Valenzbandes wird im nachfolgenden Abschnitt gegeben.

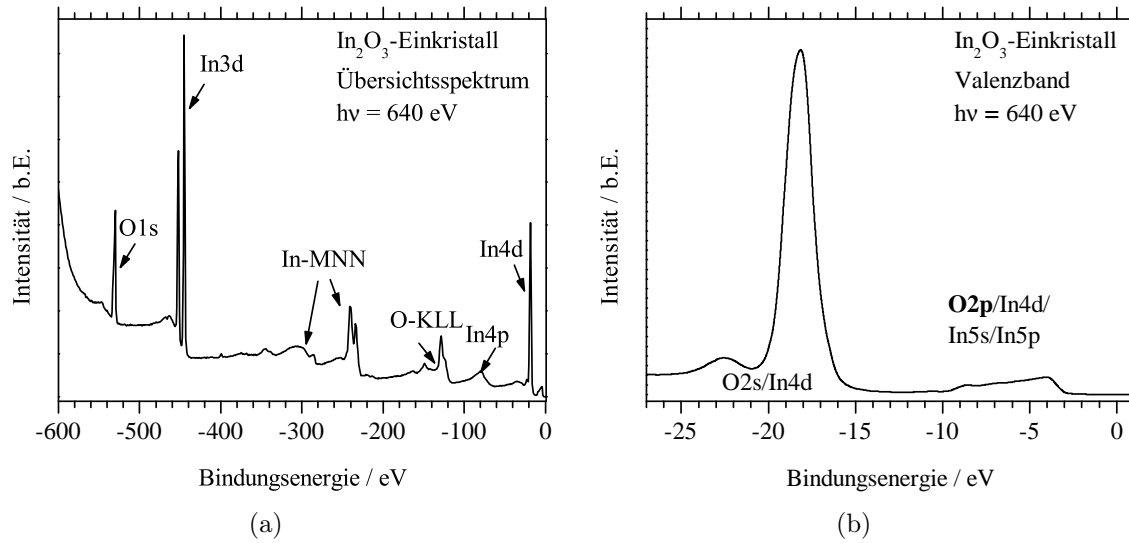


Abbildung 5.33: Übersichtsspektrum (a) und Valenzband (b) des In₂O₃-Einkristalls bei 640 eV Anregungsenergie

Das In3d-Rumpfniveau bei einer Anregungsenergie von 640 eV ist in Abb. 5.34(a) gezeigt. Das In3d_{5/2} liegt bei -444,6 eV und das In3d_{3/2} bei -452,1 eV. Die Aufspaltung beträgt dabei 7,5 eV. Ein Fit des In3d-Niveaus war mit jeweils einem Voigt-Peak mit einer Breite von 1,1 eV möglich. In der Literatur hingegen wird das In3d-Rumpfniveau meist mit zwei Komponenten gefittet [87, 165]. Hintergrund ist, dass selbst undotiertes Indiumoxid eine intrinsische n-Leitung aufweist. Die Ladungsträgerkonzentration beträgt dabei meist etwa $2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [87, 165]. Es existieren zwei verschiedene Modelle die die Existenz der beiden Komponenten erklären würden. Das erste Modell geht auf Arbeiten von Kotani [166] zurück und wurde von Wertheim et al. verwendet, um Satelliten in Photoemissionsspektren von Na_xWO₃ zu erklären [167, 168]. Das Modell beruht auf einem Abschirmmechanismus, in welchem das Coulomb-Potential des Rumpflochs ein Orbital aus dem Leitungsband herunter zieht und somit einen lokalisierten Trap-Zustand erzeugt. In diesem Fall sind somit zwei End-Zustände, abhängig davon, ob der lokalisierte Zustand leer bleibt (nicht abgeschirmter Endzustand) oder besetzt ist (abgeschirmter Endzustand), möglich. Die Komponente bei höherer Bindungsenergie ist dabei die nicht abgeschirmte. Die Wahrscheinlichkeit für einen abgeschirmten Endzustand ist von der Ladungsträgerkonzentration abhängig und verringert sich bei Verringerung selbiger. Körber et al. [87] zeigen, dass bei einer Ladungsträgerkonzentration von $1,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ der relative Beitrag der abgeschirmten Komponente nur etwa 13% beträgt. Die Einkristalle in der vorliegenden Arbeit haben eine Ladungsträgerkonzentration von $1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [34], was eine Größenordnung unter der vorher genannten liegt und somit der Beitrag

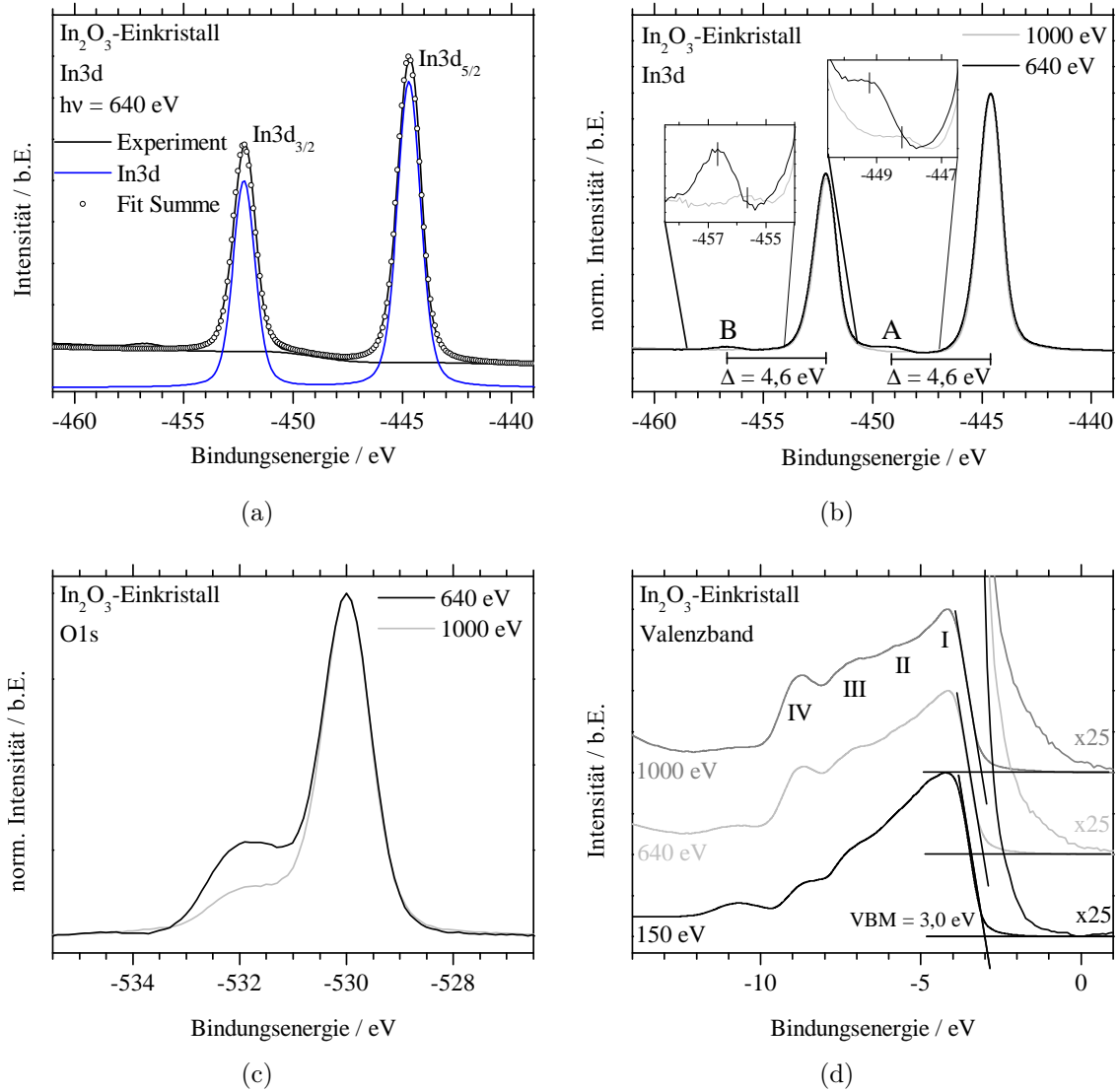


Abbildung 5.34: Rumpfniveau-Spektren des In_2O_3 -Einkristalls (a) $\text{In}3d$ (inklusive Fit) bei 640 eV, (b) Vergleich des $\text{In}3d$ bei 640 eV und 1000 eV, (c) $\text{O}1s$ bei 640 eV und 1000 eV, (d) VB bei 150 eV, 640 eV und 1000 eV Anregungsenergie

der abgeschirmten Komponenten zum $\text{In}3d$ -Rumpfniveau vernachlässigbar ist. Das zweite Modell basiert auf einem komplett anderen Ansatz und erklärt die zweite Komponente mit Hilfe von Plasmonen-Verlusten. Dieser Ansatz geht auf Beobachtungen an Metallen zurück [169]. Dort haben Plasmonen-Verluste einen signifikanten Beitrag in den XPS-Spektren der Rumpfniveaus. Es wird dabei zwischen intrinsischen und extrinsischen Plasmonen unterschieden, wobei erstere gleichzeitig mit dem Rumpfloch entstehen und letztere aufgrund von inelastischen Streuprozessen des Photoelektrons. Das Modell von Langreth [170] stellt einen Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerkonzentration und der intrinsischen Plasmonen-Intensität her. Letztere vergrößert sich gemäß $I \propto N^{-1/3}$, wenn sich die Ladungsträgerkonzentration verringert. Dieser inverse Zusammenhang für die Komponenten bei größerer Bindungsenergie ist ebenfalls im ersten Modell enthalten.

Die Plasmonen-Energie $\hbar\omega_p$ ergibt sich als Abstand zwischen den beiden Komponenten im Spektrum und kann wie folgt berechnet werden:

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^*\epsilon_0\epsilon_\infty} \quad (5.2)$$

Mit $N = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\epsilon_\infty = 4$ und $m^* = 0,35m_0$ [84] ergibt sich eine Plasmonen-Energie von etwa 100meV. Aufgrund dieser geringen Energiedifferenz ist es möglich das In3d Rumpfniveau mit nur einer Komponente zu fitten. Somit können beide Modelle aufgrund der geringen Ladungsträgerkonzentration des Einkristalls mit nur einem Peak gefittet werden.

In Abb. 5.34(b) ist das In3d-Rumpfniveau bei 640 eV und 1000 eV dargestellt. Beide Spektren sind zur besseren Vergleichbarkeit auf die Intensität der In3d_{5/2}-Emission normiert. Im Spektrum bei 640 eV sind zwei Satelliten A und B zu erkennen. Ihr Abstand zur jeweiligen Hauptlinie beträgt jeweils 4,6 eV. Bei einer Anregungsenergie von 1000 eV verringert sich die Intensität der Satelliten und eine Verschiebung von jeweils 1 eV zu kleineren Bindungsenergie ist zu beobachten. Die Ursache dieser Satelliten ist nicht genau klar. Sie könnten von Defekten stammen oder ein Resultat extrinsischer Plasmonen-Verluste sein.

Abb. 5.34(c) zeigt das O1s-Rumpfniveau bei 640 eV und 1000 eV Anregungsenergie. Beide Spektren sind auf die Hauptlinie normiert, welche bei -530 eV Bindungsenergie liegt. Bei -531,8 eV ist eine zweite Komponente zu erkennen, die bei 640 eV signifikant größer ist als bei 1000 eV. Der Abstand zwischen den beiden Linien beträgt 1,8 eV. Eine detaillierte Betrachtung wird später in diesem Kapitel gegeben.

Die Valenzbandspektren bei 150 eV, 640 eV und 1000 eV sind in Abb. 5.34(d) zu sehen. Es sind vier Features zu erkennen, welche, wie in Abschnitt 3.2.3 gezeigt, eine unterschiedliche Hybridisierung zwischen Sauerstoff- und Indium-Zuständen aufweisen. Das Valenzbandmaximum hat bei allen drei Anregungsenergien einen Wert von 3,0 eV. Die Breite des Valenzbandes (VB) beträgt 7 eV, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von King et al. [85] und Koerber et al. [87] ist. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse der einzelnen Features (I-IV), entstehen durch die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte der einzelnen Zustände (O2p, In4d, In5p, In5s) im Valenzband [171]. Ab etwa 800 eV Anregungsenergien ist der Wirkungsquerschnitt für die Indium-Zustände größer als jener für O2p. Koerber et al. [87] zeigen diesen Effekt noch deutlicher bei HAXPES (engl. Hard X-ray photoelectron spectroscopy) mit 6000 eV Anregungsenergie. Dabei ist die Komponente IV die dominierende im Valenzband. Der Bereich zwischen VBM und Fermienergie ist zusätzlich mit einem Faktor von 25 vergrößert dargestellt. Eine Emission direkt an der Fermienergie wie es meist beobachtet wird [87, 172, 85], ist nicht sichtbar. Dies könnte an der geringen Ladungsträgerkonzentration von $1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liegen. Es finden sich aber schwache Emissionen die bis zur Fermienergie reichen. Letzteres ist ein klarer Hinweis

auf Zustände in der Bandlücke. Diese Beobachtung ist bemerkenswert, da die Messungen an hochqualitativen Einkristallen [34] mit einer geringen Ladungsträgerkonzentration durchgeführt wurden.

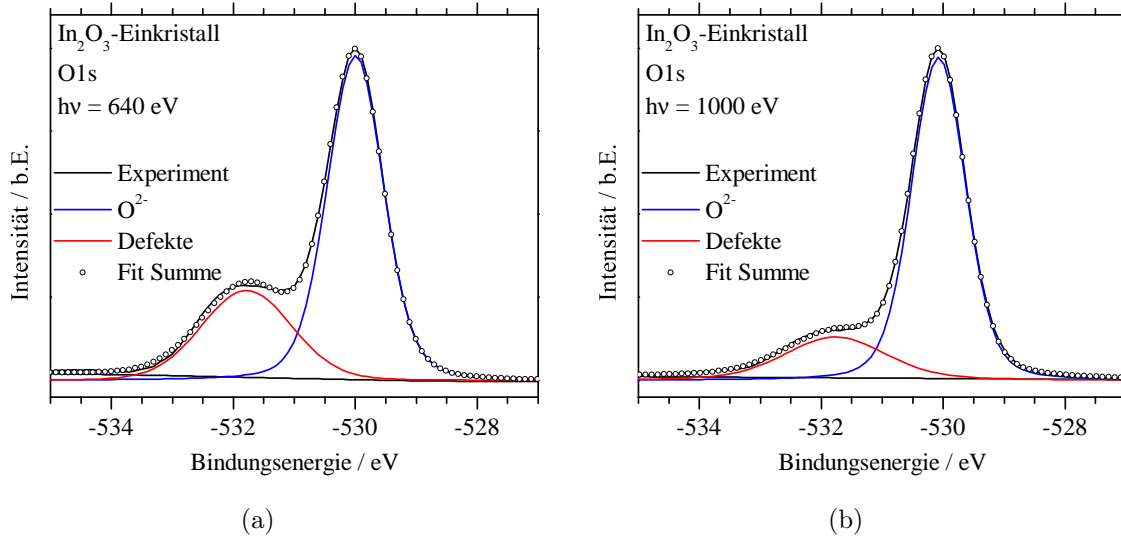


Abbildung 5.35: Peak-Zerlegung des O1s-Spektrums von In_2O_3 bei (a) 640 eV und (b) 1000 eV Anregungsenergie

Eine Peak-Zerlegung des O1s-Spektrums bei 640 eV und 1000 eV Anregungsenergie ist in Abb. 5.35 gezeigt. Es wurden jeweils zwei Voigt-Peaks verwendet um das Spektrum zu fitten. Im Fall von 640 eV AE ist die Breite der Hauptlinie 0,9 eV, während die der zweiten Komponente bei -531,8 eV etwa 1,3 eV beträgt. Das Verhältnis zwischen den beiden Komponenten beträgt 1:0,42. Bei den Messungen mit 1000 eV bleibt die Breite der Peaks die selbe. Es ändert sich aber, wie bereits zuvor beschrieben, das Verhältnis der Intensitäten der beiden Komponenten. Das Verhältnis beträgt jetzt 1:0,26. Die Ursachen der Schulter bei -531,8 eV sind vielfältig und nicht ganz eindeutig geklärt. Aufgrund der in-situ Präparation kann Hydroxid als Ursache ausgeschlossen werden. Fan und Goode-nough [173] ordneten die Schulter Sauerstofffehlstellen zu. Die Hauptkomponente steht dabei für Indium-Atome die alle sechs Nachbar Sauerstoffatome besitzen, und die zweite Komponente für solche, welche eine Fehlstelle besitzen. Sauerstofffehlstellen werden auch als Ursache für die intrinsische n-Leitung von In_2O_3 angesehen [174]. Aufgrund der geringen Ladungsträgerkonzentration in den Kristallen und der starken Intensität der Schulter im O1s-Spektrum können Sauerstofffehlstellen als alleinige Ursache selbiger ausgeschlossen werden. Eine weitere Erklärung sind sogenannte Dumbbell-Strukturen, welche aus zwei Sauerstoff Atomen bestehen, die eine kovalente Bindung besitzen und eine Art Peroxid-Charakter haben [175]. Solche Defekt-Strukturen finden sich ebenfalls in ZnO [176]. Diese Dumbbell-Strukturen besitzen aber zusätzlich auch Zustände knapp unterhalb des Valenzbandmaximums, was die starke Emission dort erklären könnte. Zusätzlich

existieren Zustände unterhalb des Valenzband Minimums [175]. Diese Zustände könnten den Peak bei -10,7 eV in Abb. 5.34(d), welcher normalerweise OH-Gruppen auf Oberflächen von Metalloxiden zugeordnet wird, erklären, da sich die Intensität mit zunehmender Anregungsenergie ebenso wie die Schulter im O1s Spektrum verringert.

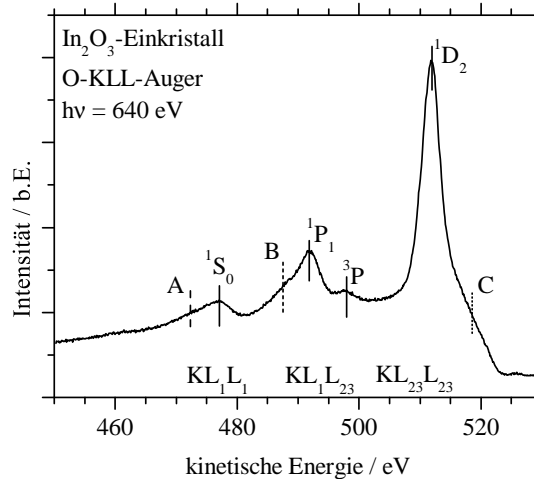


Abbildung 5.36: Sauerstoff KLL-Auger-Spektrum von In_2O_3 bei 640 eV Anregungsenergie; die erwarteten Übergänge sind durch Linien und zusätzliche Emissionen mit A, B und C gekennzeichnet

Das Sauerstoff KLL-Auger-Spektrum von In_2O_3 ist in Abb. 5.36 gezeigt. Das Spektrum unterteilt sich in drei Bereiche, wobei ersterer von 455 eV bis 482 eV kinetischer Energie reicht und den KL_1L_1 -Auger ($^1\text{S}_0$) bei 477 eV beinhaltet. Zusätzlich findet sich eine zusätzliche Schulter A bei 472,3 eV. Der Abstand der beiden Peaks beträgt 4,7 eV. Der zweite Bereich erstreckt sich von 482 eV bis 503 eV und stellt den KL_1L_{23} Auger dar. Letzterer besteht aus dem Singlett- und dem Triplet-Zustand bei 491,8 eV ($^1\text{P}_1$) und 497,8 eV (^3P). Gleichfalls wie im ersten Bereich ist eine Schulter B bei 487,5 eV zu erkennen. Der Abstand zwischen der Singlett- und Triplet Linie beträgt 6 eV. Der dritte Bereich bei einer kinetischen Energie größer als 503 eV enthält den dominierenden Singlett-Peak ($^1\text{D}_2$) bei 512 eV. Wie auch in den anderen beiden Bereichen ist ein zusätzlicher Peak C bei 518,5 eV zu erkennen. Diese Schulter hat die selben Ursachen wie schon bei HfO_2 und Al_2O_3 beschrieben. Aufgrund der starken Ausprägung der Schulter und der in-situ Präparation kann ein Zusammenhang mit -OH Komponenten ausgeschlossen werden. Somit kann sie dem KL_{23}m zugeordnet werden. Das m bedeutet dabei, dass sich das zweite Loch im Metall befindet [149].

5.2.3.2 ResPES-Ergebnisse

Die ResPES-Daten an der O1s-Kante sind in Abb. 5.37 gezeigt. Dabei wurden im Bereich von 525 eV bis 560 eV Anregungsenergie mehrere Valenzbänder von 1 eV bis -60 eV

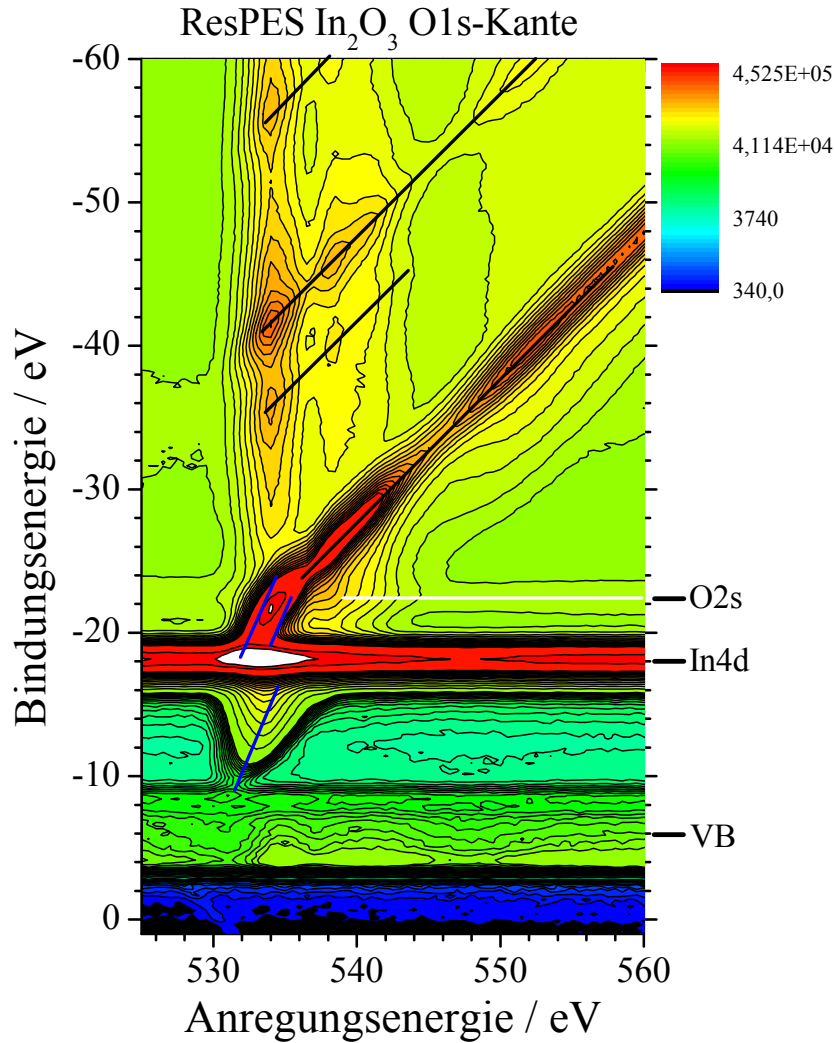


Abbildung 5.37: ResPES-Daten von In_2O_3 an der O1s-Kante im Energiebereich von 1 eV bis -60 eV. Die einzelnen Rumpfniveaus sowie das Valenzband sind gekennzeichnet. Die diagonale Linie im linken unteren Bereich ist die Anregung des O1s-Rumpfniveaus mit der zweiten Ordnung. 45° Auger-Linien in schwarz und 67,5°-Linien in blau dargestellt. Participator Zerfall in weiß.

Bindungsenergie aufgenommen. Bei einer Anregungsenergie von 534 eV kommt es zur resonanten Erhöhung der Intensität im Bereich des Valenzbandes des In4d- und des O2s-Niveaus (-22 eV). Zusätzlich sind drei Intensitätszunahmen zwischen -35 eV und -58 eV Bindungsenergie zu beobachten. Bei 538,4 eV kommt es erneut zur Resonanz und zu einem unterschiedlichen Verlauf der Intensitäten an den zuvor genannten Bindungsenergien. Während sich die maximale Intensität im Valenzband und im Bereich des O2s immer bei gleicher Bindungsenergie befindet, verläuft die Intensität der anderen oben genannten Features unter einem Winkel von 45°. Letzteres ist gleichbedeutend mit konstanter kinetischer Energie und somit handelt es sich um Auger-Kanäle. Die kinetischen Energien sind die selben wie zuvor im O-KLL Spektrum ($^1\text{S}_0$, $^1\text{P}_1$, ^3P , $^1\text{D}_2$) beschrieben. Kurz vor

der Resonanz sind im Bereich zwischen VB und O2s zwei weitere Linien, welche in blau gezeichnet sind, unter einem Winkel von $67,5^\circ$ zu beobachten. Diese Linien zeigen den gleichen Verlauf wie in den ResPES-Daten von HfO_2 in Abb. 5.17 und Al_2O_3 in Abb. 5.29 und werden somit dem selben 3-Loch-Endzustand zugeordnet (siehe 6.2.2). Die obere Linie ist durch das In4d-Rumpfniveau überlagert. Es ist aber ebenfalls wie schon bei HfO_2 der Verlauf dadurch zu erkennen, dass es schon bei 532 eV und damit 2 eV vor der eigentlichen Resonanz im In4d-Rumpfniveau zur Intensitätserhöhung kommt. Zusätzlich zu den drei oben beschriebenen unterschiedlichen Verläufen ist ein Participator-Auger-Zerfall bei -22 eV Bindungsenergie (weiße Linie) zu erkennen.

In Abb. 5.38 sind Valenzbänder an den Sauerstoff-Resonanzen bei 534 eV und 538,4 eV zusammen mit einem Valenzband vor der Sauerstoff-Resonanz (533 eV) und an der In3d-Resonanzenergie (499,1 eV) gezeigt. An den Sauerstoff-Resonanzenergien kommt es vor allem im oberen Valenzband zu Veränderungen im Spektrum (Verringerung und Zunahme der Intensitäten). Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Rechnungen, welche die kleinste Hybridisierung von O2p- und Indium-Zuständen im oberen Valenzband finden [87]. An der Indium-Resonanz hingegen kommt es im kompletten Valenzband zur Intensitätszunahme. Letzteres ist wiederum in guter Übereinstimmung mit Rechnungen, die Indium-Zustände (In4d, In5s, In5p) im kompletten Valenzband zeigen [177, 87].

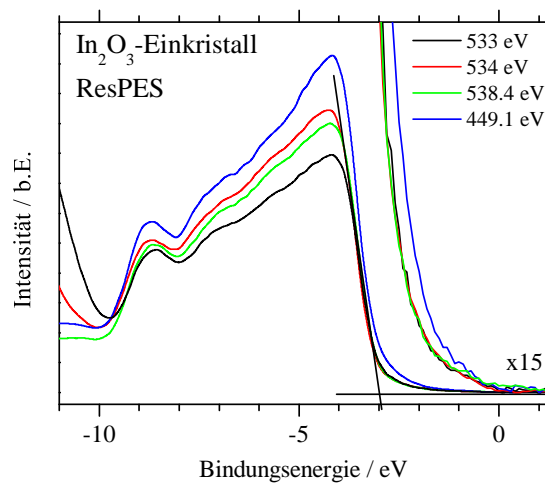


Abbildung 5.38: ResPES-Spektren von In_2O_3 im Bereich der O1s-Absorptionskante. 533 eV und 538,4 eV entsprechen jeweils den Resonanzenergien im XAS Spektrum in Abb. 5.39(a). Zusätzlich sind Spektren vor der Sauerstoffresonanz und an der In3d-Resonanz gezeigt.

5.2.3.3 XAS-Ergebnisse

In Abb. 5.39 sind jeweils die XAS-Spektren im TEY-Modus an der O1s- und In3d-Kante gezeigt. An der In3d-Kante ist zusätzlich noch das CFS-Spektrum auf dem In-MNN Auger

und zum Vergleich ein Spektrum eines dünnen In_2O_3 -Films auf Saphir von Kobayashi et al. [178] zu sehen. Die Fermienergie ist in beiden Spektren gekennzeichnet. Alle Spektren sind auf die Absorption pro Atom normiert. An der O1s-Kante in Abb. 5.39(a) ist ebenfalls der

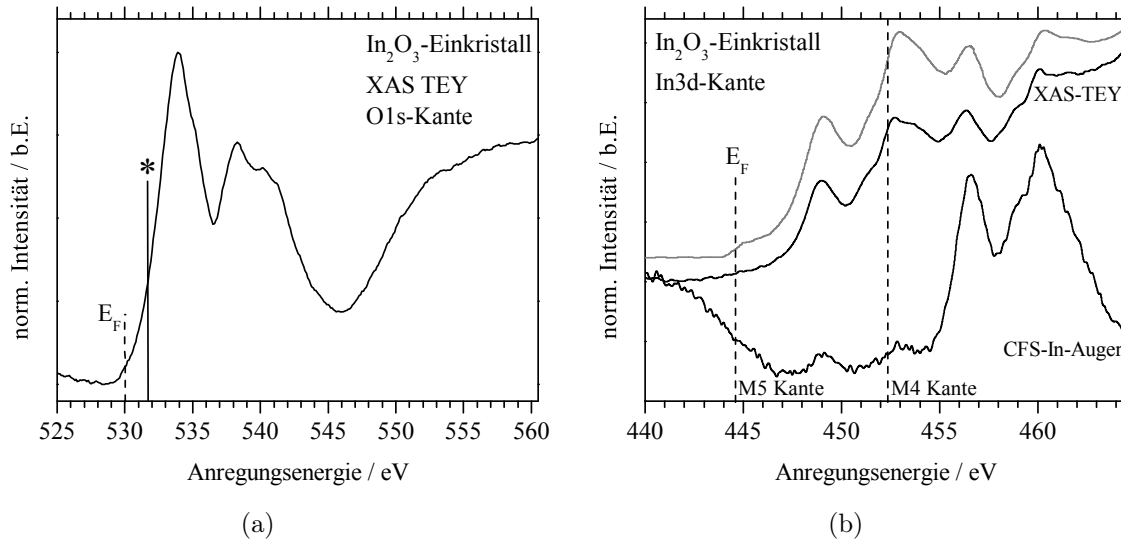


Abbildung 5.39: TEY- und CFS-Spektren von In_2O_3 normiert auf die Absorption pro Atom an der (a) O1s-Kante und (b) In3d-Kante. Im Vergleich dazu in grau das Spektrum eines dünnen Films auf Saphir aus [178]

Ansatz des 3-Loch Auger-Prozesses, welcher in den ResPES-Ergebnissen gefunden wurde, durch einen Stern gekennzeichnet. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Daten von Jayakumar et al. [179] und Cho et al. [180]. Der erste Peak bei 534 eV besitzt eine Schulter bei 535 eV. Zusätzlich findet sich eine schwache Schulter bei 531,7 eV, was der Energie des Ansatzes für den 3-Loch-Auger-Prozess entspricht. Ein weiterer Peak, welcher ebenfalls eine Schulter bei niedrigerer Energie aufweist, befindet sich bei 538,3 eV. Eine Doppel-Peak Struktur mit einem Peak bei 540,2 eV und 541,2 eV ist ebenfalls zu erkennen. Die Peaks sind ein Resultat der Hybridisierung zwischen O2p- und In5sp-Zuständen [180].

Die Spektren an der In3d-Absorptionskante sind in Abb. 5.39(b) gezeigt. Es ist jeweils die Energie der M5 ($3d_{5/2}$)- und M4 ($3d_{3/2}$)-Kante eingezeichnet. Wie schon im O1s-Spektrum sind auch an der In3d-Kante zahlreiche Peaks zu erkennen. Sie befinden sich bei 449 eV, 452,8 eV, 456,5 eV und 460,3 eV Anregungsenergie. Zweiter und letzterer weisen jeweils eine Schulter bei niedrigerer und höherer Energie auf, deren Abstand 1,2 eV zur Hauptlinie beträgt. Alle zuvor beschriebenen Peaks finden sich auch im Spektrum von Kobayashi et al. wieder [178]. Der einzige Unterschied ist im Bereich um die Fermienergie zu beobachten. Bei Kobayashi et al. ist eine Absorption direkt an der Fermienergie deutlich zu erkennen, während diese in den vorliegenden Daten fast nicht zu beobachten ist. Ein Grund dafür könnte eine zu kurze Messzeit sein, denn bei den Übergängen von In3d in In5s handelt es sich um Quadrupol-Übergänge, und diese zeigen allgemein eine schwache Intensität. Im CFS-Spektrum auf dem In-Auger sind einige Unterschiede zum TEY-Spektrum

zu beobachten. Als erstes fällt auf, dass die beiden ersten Absorptionsmaxima eine schwache Intensität ausweisen und nur die beiden Peaks bei 456,5 eV und 460,3 eV eine hohe Intensität besitzen. Dieses Resultat lässt sich anhand der kinetischen Energie des Auger-Zerfalls erklären. Das CFS-Spektrum wurde auf dem Auger mit einer kinetischen Energie von 406 eV aufgenommen. Diese Energie entspricht dem $M_4N_{45}N_{45}$ ($3d_{3/2}4d4d$)-Auger. Somit kann dieser Auger erst oberhalb einer Anregungsenergie von 452,1 eV auftreten und dementsprechend eine hohe Intensität im CFS-Spektrum aufweisen. In einem CFS-Spektrum auf dem $M_5N_{45}N_{45}$ -Auger bei einer kinetischen Energie von 399,5 eV würden auch die ersten beiden Peaks deutlicher zu sehen sein, und es würde sich ein Spektrum ähnlich des TEY-Spektrums ergeben. Dieses Verhalten wurde von Sebastian Müller im Rahmen seiner Dissertation auch an TiO_2 -Einkristallen und dünnen TiO_2 -Filmen gezeigt [132]. Der zweite Unterschied zum TEY-Spektrum ist die relativ hohe Intensität vor der Fermienergie. Sie kann nicht wie an der $O1s$ -Kante einem Rumpfniveau zugeschrieben werden, da sich bei dieser Energie keines befindet. Resonante Photoemission Messungen an der $In3d$ Kante könnte dieses Phänomen klären.

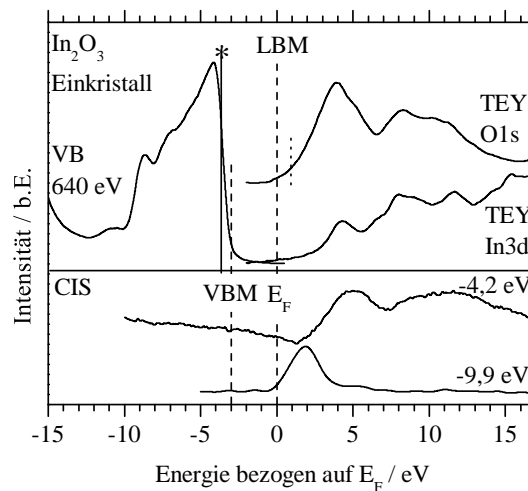


Abbildung 5.40: Kombinierte partielle Zustandsdichten für das Valenzband und das Leitungsband bestimmt mittels XPS- und XAS-Messungen. Im unteren Teil sind jeweils ein CIS-Spektrum im Valenzband (-4,2 eV) und bei -9,9 eV, dem Ansatz des 3-Loch-Auger-Prozesses gezeigt. Alle Energien sind bezogen auf E_F . Die gestrichelten Linien markieren jeweils VBM, LBM und E_F . Der Stern markiert das VBM für den ersten optisch erlaubten Übergang und die gepunktete Linie das Minimum im $O1s$ -TEY.

Im oberen Teil der Abb. 5.40 ist die kombinierte elektronische Struktur aus den XAS-Spektren an der $O1s$ - und $In3d$ -Kante und einem VB-Spektrum bei 640 eV gezeigt. Die XAS-Spektren wurden jeweils auf die Bindungsenergie des $O1s$ (-530 eV) und des $In3d_{5/2}$ (-444,7 eV) bezogen und somit die Lage des Fermi-niveaus als gemeinsame Referenz zwischen VB- und XAS-Spektren bestimmt. Das Valenzbandmaximum liegt bei -3 eV und

das Leitungsbandminimum, welches von den In5s-Zuständen gebildet wird, genau an der Fermienergie. Beide sind jeweils durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Aus der Kombination von VB- und XAS-Spektren ergibt sich eine Bandlücke von 3 eV. Dieser Wert bezeichnet die elektronische Bandlücke und ist kleiner als die Literaturwerte (3,8 eV [10]) für die optische Bandlücke. Grund dafür ist die schon in Abschnitt 3.2.3 beschriebene Besonderheit von In_2O_3 . Die gleiche Symmetrie von VBM und LBM führt dazu, dass dieser Übergang optisch verboten ist und erst 0,8 eV unterhalb des VBM Zustände liegen, die zu einem optisch erlaubten Übergang führen. Die Lage dieser Zustände markiert der Stern in Abb. 5.40. Die Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen und dem LBM beträgt damit 3,8 eV, was mit der optischen Bandlücke übereinstimmt [10]. Die gepunktet Linie kennzeichnet das Minimum im O1s-XAS-Spektrum. Der Wert beträgt 0,9 eV. Damit ergibt sich ein kovalentes Gap von 3,9 eV. Im unteren Teil von Abb. 5.40 sind jeweils die CIS-Spektren bei einer Bindungsenergie von -4,2 eV und -9,9 eV gezeigt, wobei die erste der Position des ersten Maxima im Valenzband und die zweite der Position des Ansatzes des 3-Loch-Augers entspricht. Im CIS-Spektrum im Valenzband sind wiederum alle Peaks, die auch im TEY an der O1s-Kante vorhanden sind, zu erkennen. Die Position des Peaks ist jedoch um etwa 1 eV zu höheren Energien verschoben. Am auffälligsten ist jedoch, wie schon im HfO_2 und Al_2O_3 , die Anti-Resonanz die bereits fast 10 eV unterhalb der Fermienergie beginnt. Somit erstreckt sich auch im In_2O_3 die Anti-Resonanz nicht nur über die Bandlücke, sondern auch bis in das Valenzband hinein.

5.2.4 Ga_2O_3

Nachfolgend werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an Ga_2O_3 gezeigt, wobei als erstes auf die SR-XPS- und ResPES-Daten und anschließend auf die XAS-Daten eingegangen wird.

5.2.4.1 SR-XPS-Ergebnisse

Das Übersichtsspektrum bei 1300 eV ist in Abb. 5.41(a) gezeigt. Die beiden Hauptemissionen sind die Ga2p- und die O1s-Emissionen bei -1119 eV respektive -532 eV Bindungsenergie. Zusätzlich sind noch weitere Gallium Rumpfniveaus zu erkennen, z.B. das Ga3p bei -107,5 eV und das Ga3s bei -162,7 eV. Der Kohlenstoff-Peak ist relativ gering und resultiert wofolmöglich aus der Herstellung der Kristalle unter CO_2 -Atmosphäre. Schwächere Features sind die KLL- und LMM-Augers des Sauerstoffs und Galliums. Der O-KLL Auger liegt bei einer kinetischen Energie von 510 eV und der Ga-LMM bei 1090 eV kinetischer Energie. Das Valenzband und die Region bis -30 eV Bindungsenergie mit 1300 eV Anregungsenergie ist in Abb. 5.41(b) zu sehen. Der Ga3d-Peak befindet sich bei -21,7 eV und der O2s-Peak bei -25 eV Bindungsenergie. Die Schulter im Ga3d ist wie im Fall von In_2O_3 ein Resultat der Hybridisierung zwischen Metall- (Ga3d) und O2s-Zuständen [97]. Das

Valenzband besteht, wie in Abschnitt 3.2.4 gezeigt, hauptsächlich aus O2p-Zuständen, welche in unterschiedlichen Maße mit Gallium-Zuständen hybridisiert sind. Während das obere Valenzband eine leichte Beimischung von Ga3d-Zuständen zeigt, sind im mittleren und unteren Valenzband eine stärkere Hybridisierung mit Ga4p- bzw. Ga4s-Zuständen zu erkennen.

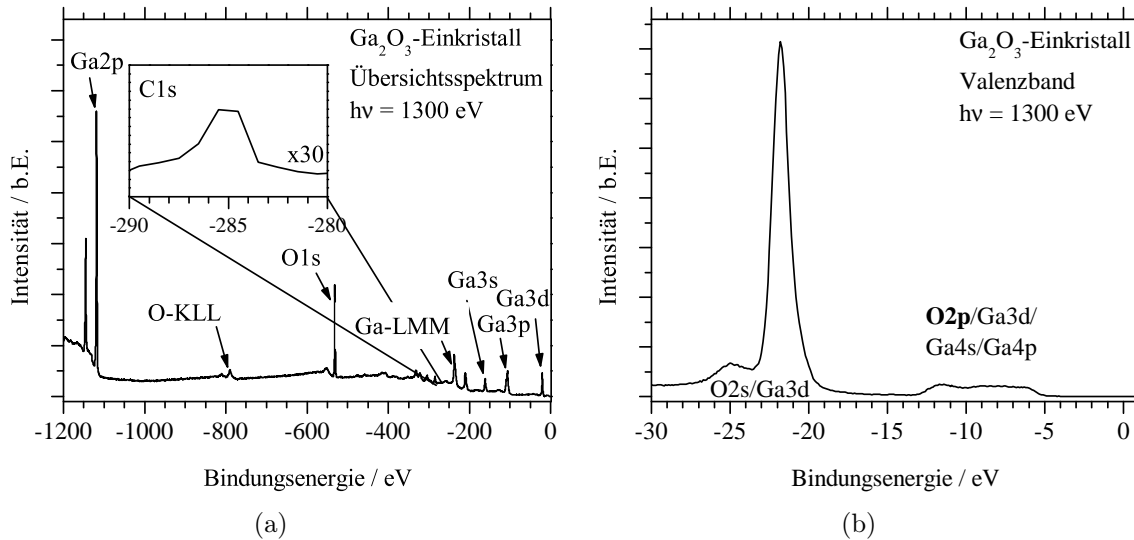


Abbildung 5.41: Übersichtsspektrum (a) und Valenzband (b) von Ga₂O₃ bei 1300 eV Anregungsenergie.

Das Ga2p-Rumpfniveau gemessen mit 1300 eV Anregungsenergie ist in Abb. 5.42(a) dargestellt. Der Ga2p_{3/2}-Peak liegt bei -1119 eV und der Ga2p_{1/2}-Peak bei -1146 eV. Die Aufspaltung zwischen den beiden Peaks und das FWHM beträgt 27 eV bzw. jeweils 1,35 eV. Es ist bei beiden Photoemissionslinien jeweils ein schwacher Satellit (S) bei 13 eV größerer Bindungsenergie zu erkennen. Das O1s-Rumpfniveau bei 1300 eV ist in Abb. 5.42(b) gezeigt. Es ist nur ein Peak bei -532 eV mit einem FWHM von 1,1 eV zu beobachten. Im Speziellen existieren keine zusätzlichen Peaks oder Schultern bei größeren Bindungsenergien (-533 eV), wie für HfO₂, Al₂O₃ oder In₂O₃ diskutiert. In Abb. 5.42(c) ist das Valenzband mit einer Anregungsenergie von 150 eV gezeigt. Es sind deutlich drei Peaks zu erkennen, welche den drei unterschiedlichen Sauerstoff-Konfigurationen in Ga₂O₃ zugeordnet werden können. Das Valenzbandmaximum findet sich mittels einer linearen Extrapolation bei 4,95 eV. Die Breite des Valenzbandes beträgt 8 eV und ist damit etwas größer als der Wert von 7,26 eV für die berechnete Bandstruktur [35] und der gemessene Wert von 7,37 eV in [35]. Der Bereich oberhalb des VBM ist noch einmal mit Faktoren von 20 und 200 vergrößert dargestellt. Es ist deutlich eine breite Emission zu erkennen, welche bis zur Fermienergie reicht. Diese Beobachtung ist ein klarer Hinweis auf Zustände in der Bandlücke und bemerkenswert, da qualitativ hochwertige Einkristalle mit einer Ladungsträgerkonzentration von $3,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$ [34] für die Messungen benutzt wurden. Ein

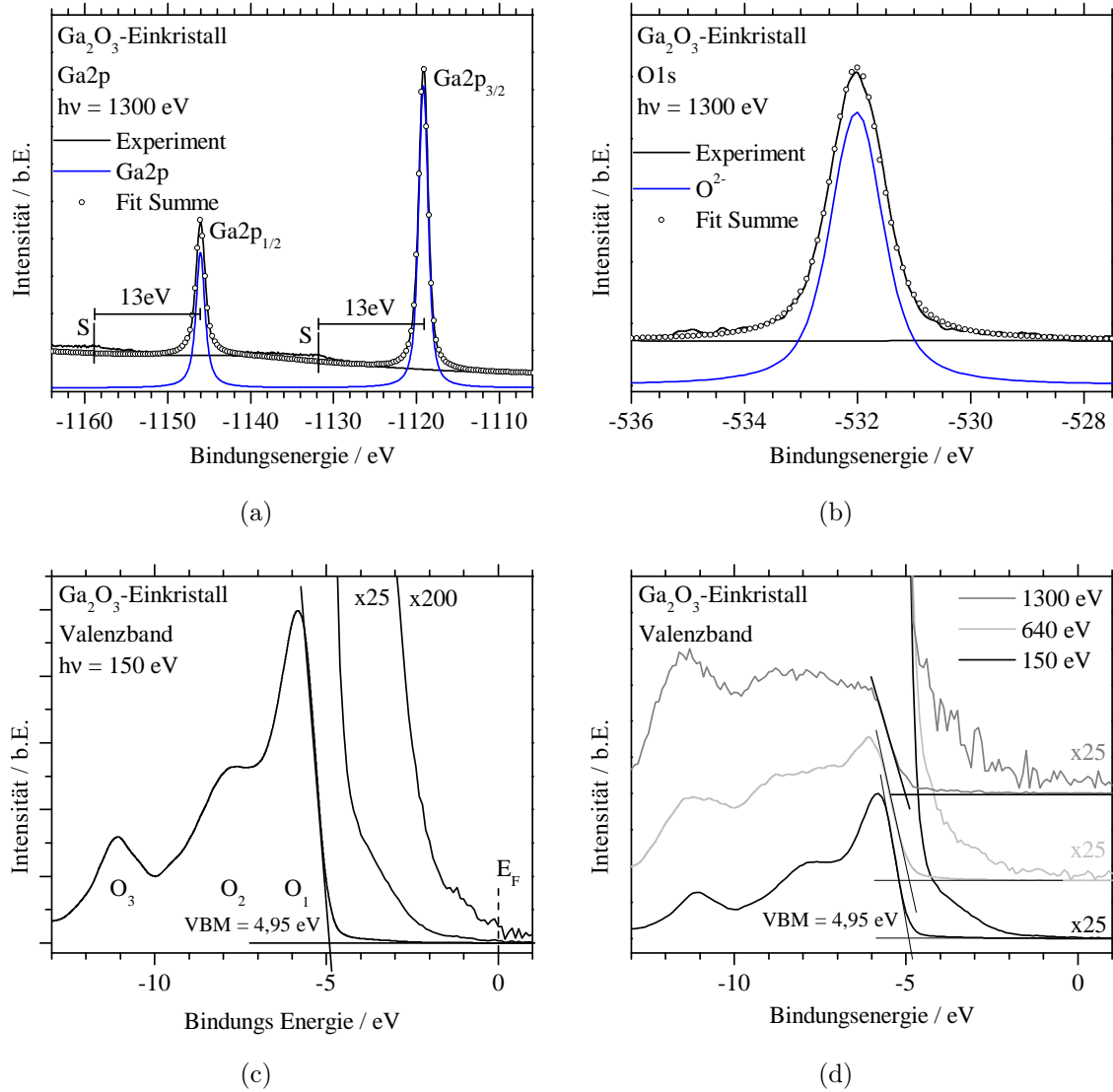


Abbildung 5.42: Rumpfniveau-Spektren von Ga₂O₃ (a) Ga2p, (b) O1s, bei 1300 eV (c) VB bei 150 eV und (d) VB bei 150 eV, 640 eV bzw. 1300 eV Anregungsenergie

Vergleich der Valenzbänder bei einer Anregungsenergie von 150 eV, 640 eV und 1300 eV ist in Abb. 5.42(d) gezeigt. In alle drei Fällen ist deutlich die drei Peak-Struktur zu erkennen. Unterschiede sind jedoch in den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Peaks untereinander zu beobachten. Bei 1300 eV Anregungsenergie ist der Peak bei -11 eV Bindungsenergie der mit der höchsten Intensität, während bei 150 eV und 640 eV jeweils der Peak bei -6 eV der stärkste ist. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse sind ein Resultat der Hybridisierung zwischen den O2p- und Gallium-Zuständen (Ga3d, Ga4s, Ga4p). Letztere haben einen unterschiedlichen Wirkungsquerschnitt im Vergleich zu O2p. Bei 1300 eV ist der Wirkungsquerschnitt des Ga4s eine Größenordnung größer als der des O2p-Orbitals. [171]. Der selbe quantitative Zusammenhang wurde bereits bei den Messungen an den In₂O₃-Einkristallen beobachtet.

5.2.4.2 ResPES-Ergebnisse

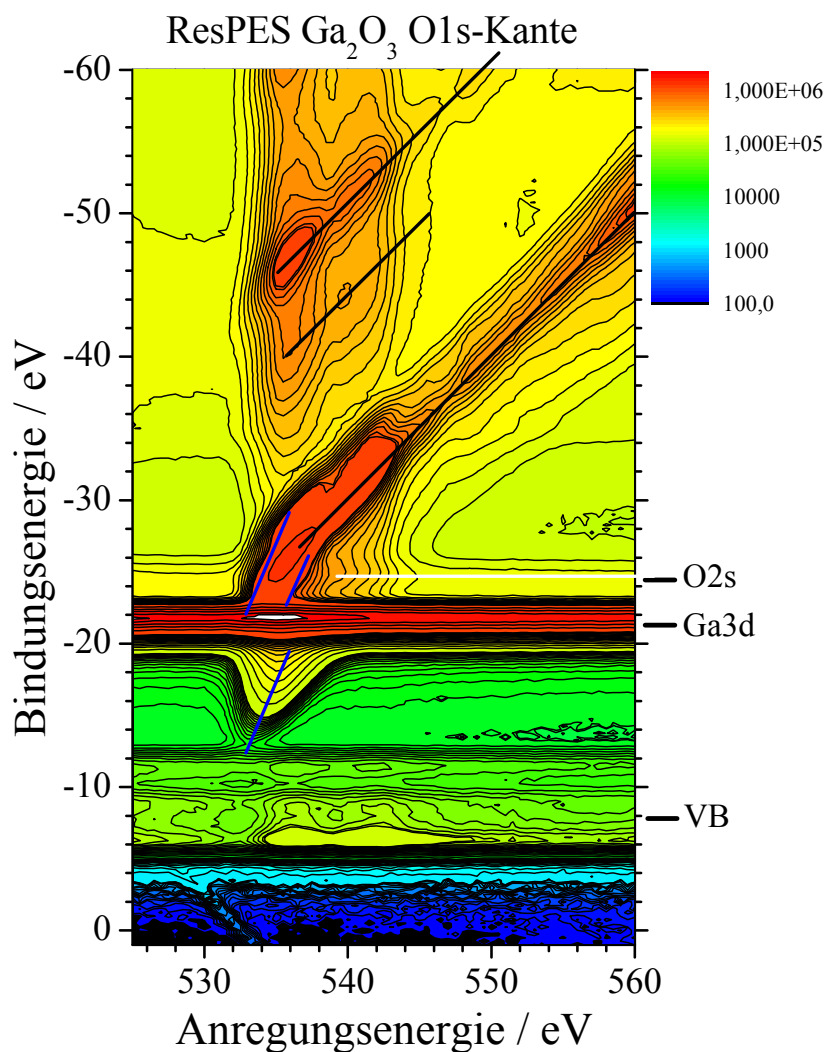


Abbildung 5.43: ResPES-Daten von Ga_2O_3 an der O1s-Kante im Energiebereich von 1 eV bis -60 eV. Die einzelnen Rumpfniveaus sowie das Valenzband sind gekennzeichnet. Die diagonale Linie im linken unteren Bereich ist die Anregung des O1s-Rumpfniveaus mit der zweiten Ordnung. 45° Auger-Linien sind in schwarz und 67,5° Linien in blau dargestellt, der Participator-Zerfall ist in weiß dargestellt.

Die Ergebnisse der ResPES-Messungen an der Sauerstoff-Kante sind in Abb. 5.43 zu sehen. Wie bereits bei den anderen Oxiden wurde dabei eine Anregungsenergie zwischen 525 eV und 560 eV gewählt. Die einzelnen Valenzbänder wurden im Bereich zwischen 1 eV und -60 eV Bindungsenergie gemessen. Bei 535,5 eV ist eine resonante Überhöhung im Bereich des Valenzbandes und des O2s-Niveaus zu beobachten. Zusätzlich existieren zwei weitere Features zwischen -33 eV und -60 eV. Bei einer Anregungsenergie von 541 eV kommt es erneut zur Resonanz und zu einem unterschiedlichen Verlauf der Intensitäten an den zuvor genannten Bindungsenergien. Im Valenzband und im O2s-Bereich verlaufen die Features unter einem Winkel von 0° , was auf konstante Bindungsenergie hindeutet. Die anderen Features verlaufen unter einem Winkel von 45° (schwarze Linien). Letzteres ist gleichbedeutend mit konstanter kinetischer Energie und es handelt sich dabei um die O-KLL-Auger-Kanäle (KL_1L_1 , KL_1L_{23}). Die kinetischen Energien sind die selben wie auch im Übersichtspektrum in Abb. 5.41(a). Kurz vor der ersten Resonanz sind Verläufe, die unter einem steileren Winkel von $67,5^\circ$ verlaufen und bereits bei einer AE von 533 eV zu erkennen sind und damit 2 eV vor der eigentlichen Resonanz beginnen. Diese sind durch blaue Linien dargestellt und wurden auch bei den Messungen an HfO_2 , Al_2O_3 und In_2O_3 beobachtet und werden demzufolge dem selber Mechanismus (3-Loch-Auger-Zerfall) zugeordnet. Zusätzlich zu den beiden oben beschriebenen unterschiedlichen Verläufen ist ein Participator-Auger-Zerfall bei -25 eV Bindungsenergie (weiße Linie) zu erkennen.

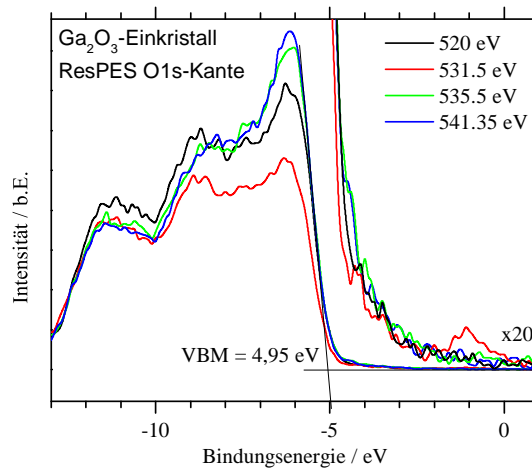


Abbildung 5.44: ResPES-Spektren von Ga_2O_3 im Bereich der O1s-Absorptionskante. 535,5 eV und 541,35 eV entsprechen jeweils den Resonanzenergien im XAS-Spektrum in Abb. 5.45(a)

In Abb. 5.44 sind jeweils ausgewählte Valenzbänder bei Anregungsenergien um die O1s-Resonanz dargestellt. Dabei sind die Spektren mit 520 eV und 531,5 eV vor der O1s-Resonanz und die anderen beiden genau an den beiden Resonanzenergien aufgenommen worden. Es ist deutlich zu erkennen, dass es hauptsächlich im Bereich des ersten Peaks

bei -6 eV, welcher zum größten Teil aus O2p-Zuständen besteht, zu einem resonanten Verhalten kommt. Letzteres ist auch in Abb. 5.43 deutlich zu erkennen. Im Bereich des zweiten und dritten Peaks ist das resonante Verhalten weniger stark ausgeprägt. Bei einer Anregungsenergie von 531,5 eV kommt es zur Verringerung der Intensität der ersten beiden Peaks, was auf ein anti-resonantes Verhalten hindeutet. Dieser Verlauf ist ebenfalls in Abb. 5.43 gut zu erkennen. Der dritte Peak im VB zeigt kein solches Verhalten.

5.2.4.3 XAS-Ergebnisse

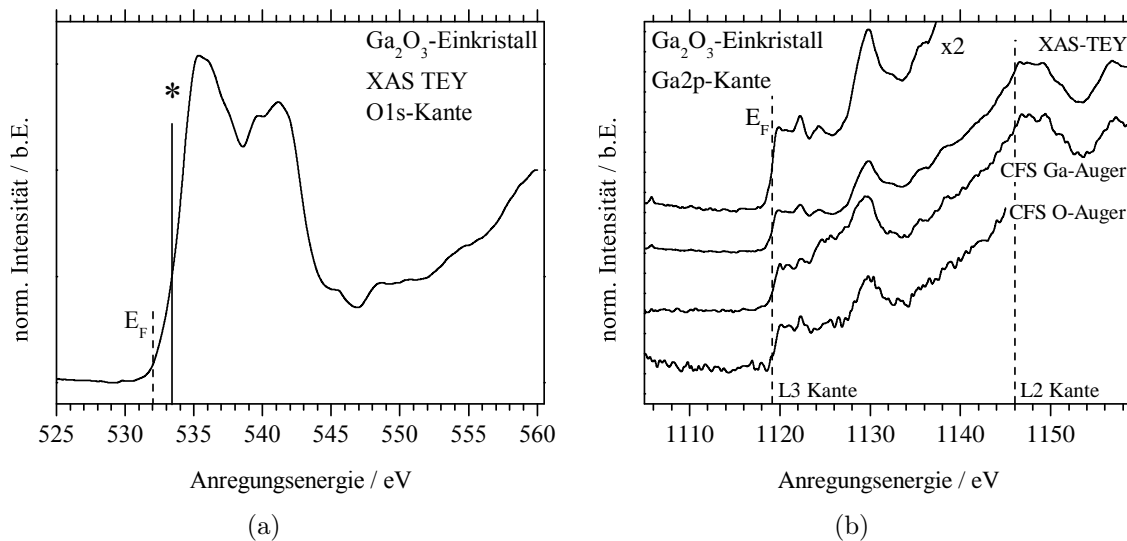


Abbildung 5.45: TEY- und CFS-Spektren an Ga_2O_3 normiert auf die Absorption pro Atom an der (a) O1s-Kante und (b) Ga2p-Kante.

In Abb. 5.45 sind jeweils die XAS-Spektren im TEY-Modus an der O1s- und Ga2p-Kante zusammen mit CFS-Spektren auf dem O-KLL- und Ga-LMM-Auger gezeigt. Die Fermienergie ist in beiden Spektren gekennzeichnet und alle Spektren sind auf die Absorption pro Atom normiert. Im TEY-Spektrum an der O1s-Kante sind zwei breite Absorptionsbänder bei 535,5 eV und 541 eV AE zu erkennen. Die Absorption beginnt bei 532 eV, was gleichzeitig die Position der Fermienergie ist. Es ist eine schwache Schulter bei 533,2 eV zu beobachten, welche durch den Stern markiert ist. Dieser stellt gleichzeitig die Position für den Ansatz des 3-Loch-Auger-Prozesses aus den ResPES-Daten in Abb. 5.43 dar. Bei höheren Energien ($E > 545$ eV) sind noch einige schwache Features zu erkennen. Die Spektren sind in guter Übereinstimmung mit den Daten von Cho et al. [180] und Zhou et al. [181]. Die Spektren von Cho et al. sind im allgemeinen etwas verbreitert, was daran liegen kann, dass dort dünne Filme und keine Einkristalle untersucht wurden. Außerdem sind die Spektren leicht in der Energie verschoben. Wie schon im Fall von In_2O_3 sind die Spektren ein Resultat der Hybridisierung zwischen nicht-bindenden O2p-Zuständen mit den Metall sp-Zuständen, welche in diesem Fall die Ga4sp-Zustände sind. Außerdem kön-

nen die einzelnen Peaks den drei unterschiedlichen Sauerstoffatomen zugeordnet werden ($O_1 = 535,5$ eV, $O_2 = 540$ eV, $O_3 = 542$ eV).

In Abb. 5.45(b) sind die XAS-Daten an der Ga2p-Kante gezeigt. Die Abbildung enthält zusätzlich zum TEY-Spektrum die CFS-Spektren auf dem O-KLL- und den Ga-LMM-Auger. Das TEY-Spektrum zeigt einen steilen Anstieg bei einer Energie von 1119,25 eV, was der Energie der L_3 -Kante entspricht, gefolgt von einem Plateau, welches drei Features bei 1119,9 eV, 1122,3 eV und 1124,3 eV aufweist. Zur besseren Sichtbarkeit ist diese Region nochmals vergrößert dargestellt. Das Spektrum spiegelt in diesem Verhalten die entsprechenden Daten von anderen $3d^{10}$ -Systemen wie Cu oder Zn wieder [182]. Weitere Peaks liegen bei 1129,6 eV, 1136 eV und 1138 eV AE. Oberhalb der L_2 -Kante bei 1146 eV ist wiederum ein Plateau zu erkennen. Diesmal sind die drei Peaks nicht so deutlich zu sehen. Wie auch an der L_3 -Kante findet sich 10,6 eV oberhalb der L_2 -Kante bei einer Energie von 1156,6 eV ein Peak. Die Daten sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Shimizu et al. [183] und Zhou et al. [181], wobei bei Zhou et al. eine hohe Verschiebung in der Energie zu beobachten ist. Dies könnte an einer falschen Kalibrierung bei Zhou et al. liegen, denn die Absorptionskante befindet sich bei 1112 eV und somit 7 eV unterhalb der Bindungsenergie des Ga2p $_{3/2}$ -Rumpfniveau. Die CFS-Spektren haben ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, zeigen aber trotz dessen den selben Verlauf wie das TEY-Signal. Im Allgemeinen sind diese Signale sehr schwach, da bei der Anregung von Ga2p Zuständen ins Leitungsband nur Ga4s Zustände beitragen. Die Intensität dieser Übergänge hängt von der Anzahl der leeren Zustände ab und ist wie erwartet gering.

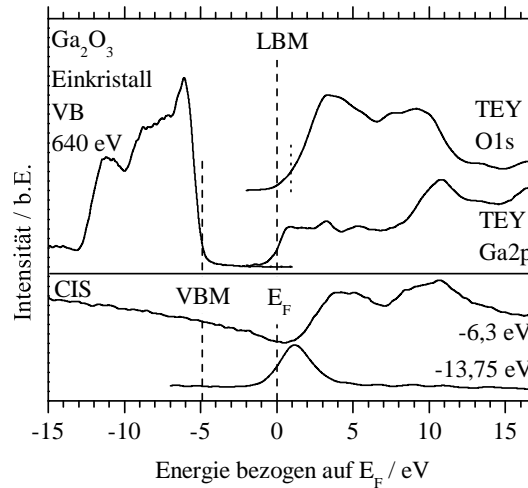


Abbildung 5.46: Kombinierte partielle Zustandsdichten für das Valenzband und das Leitungsband bestimmt mittels XPS- und XAS-Messungen. Im unteren Teil sind jeweils ein CIS-Spektrum im Valenzband (-6,3 eV) und bei -13,75 eV, dem Ansatz des 3-Loch Auger Prozesses, gezeigt. Alle Energien sind bezogen auf E_F . Die gestrichelten Linien markieren jeweils VBM, LBM und E_F .

In Abb. 5.46 ist im oberen Teil die kombinierte elektronische Struktur aus den XAS-Spektren an der O1s- und Ga2p-Kante und einem VB-Spektrum bei 640 eV gezeigt. Um die Lage des Fermi-niveaus als gemeinsame Referenz in den XAS-Daten zu bestimmen wurden sie jeweils auf die Bindungsenergie des O1s (-532 eV) und des Ga2p_{3/2} (-1119,25 eV) bezogen. Das Valenzbandmaximum liegt bei -4,95 eV und das Leitungsbandminimum, welches von den Ga4s-Zuständen gebildet wird, genau an der Fermienergie. Beide Positionen sind jeweils durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Aus der Kombination von VB- und XAS-Spektren ergibt sich damit eine Bandlücke von 4,95 eV. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit der Literatur (4,9 eV) [91]. Die gepunktete Linie kennzeichnet das Minimum im O1s-XAS-Spektrum. Der Wert beträgt 0,9 eV und ist damit identisch mit dem im In₂O₃. Daraus ergibt sich ein kovalentes Gap von 5,9 eV. Im unteren Teil von Abb. 5.46 sind jeweils die CIS-Spektren bei einer Bindungsenergie von -6,3 eV und -13,75 eV gezeigt, wobei ersteres der Position des Maximums im Valenzband und zweiteres der Position des Ansatzes des 3-Loch-Auger (siehe. Abb. 5.43) entspricht. Diese Position fällt auch mit der Schulter im O1s-TEY-Signal (Abb. 5.45(a)) zusammen. Im Valenzband-CIS-Spektrum sind wiederum alle Peaks, die im TEY an der O1s-Kante vorhanden sind, zu erkennen. Die Position der Peaks ist jedoch wie schon beim In₂O₃ um etwa 1 eV zu höheren Energien verschoben. Wie auch bei den anderen Oxiden ist eine Anti-Resonanz, die bereits fast 10 eV unterhalb der Fermienergie beginnt, zu beobachten.

6 Diskussion

In diesem Kapitel werden einige der Ergebnisse hinsichtlich speziellere Fragestellungen diskutiert. Dabei geht es vor allem um das Problem der Größe der Energielücke in den einzelnen Materialien, um das Wachstum und die Struktur in ultradünnen Schichten und um defektbasierte Effekte in den Metalloxiden. Der Fokus liegt dabei immer darauf, welche Methoden Zugang zu welchen Informationen über ein Materialsystem schaffen. Diese reichen von der totalen Zustandsdichte mittels SR-XPS, über die kombinierte Zustandsdichte aus EELS und VASE bis hin zur partiellen Zustandsdichte mittels ResPES, XAS oder RIXS.

Im ersten Abschnitt liegt der Fokus auf der Bestimmung der Energielücke in den einzelnen Materialsystemen. Dabei wird zum einen unterschieden, in wieweit die Größe der Energielücke in den organischen Systemen von der verwendeten Technik abhängig ist und inwiefern es wichtig ist, abzuwägen welche Technik für welche Energielücke (optisch, elektronisch, usw.) verwendet werden sollte. Zum anderen wird der Einfluss von Defekten bei der Bestimmung der Bandlücke in Oxiden diskutiert. Ebenfalls ist es hierbei wichtig sich der Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden bewusst zu sein.

Im zweiten Teil der Diskussion geht es im Besonderen um zwei Phänomene, welche mit Defekten zusammenhängen. Das ist zum einen der 3-Loch-Auger-Prozess und zum anderen die Fano-Resonanz in den ResPES-Daten der Oxide. Beide Prozesse wären ohne Defekte nicht möglich und erweisen sich als äußerst nützlich um bestimmte Defekte zu identifizieren.

In den darauf folgenden beiden Teilen der Diskussion geht es um strukturelle Eigenschaften von Materialien. Es wird am Beispiel von CoPc auf SiO₂ beschrieben, wie es durch die Kombination von unterschiedlichen Techniken möglich ist, auf die Orientierung von Molekülen in aufgewachsenen Schichten zu schließen. Ebenfalls ist es durch die Kombination mehrerer Techniken möglich, auf das Wachstum in den ersten ALD-Zyklen zu schließen und ein Wachstumsmodell daraus zu entwickeln. Dies wird am Beispiel des Wachstums von HfO₂ auf SiO₂ gezeigt.

6.1 Bestimmung der Energielücke

In diesem Abschnitt liegt der Fokus auf der Bestimmung der Bandlücke /bzw. der HOMO-LUMO-Lücke. Es gibt die unterschiedlichsten Methoden zur Bestimmung dieser Lücke.

Der Einfluss der jeweiligen Methode wird im ersten Teil diskutiert. Des Weiteren haben noch andere Phänomene Einfluss auf den Wert der Energielücke, z.B. Defekte. Deren Rolle wird im zweiten Teil ebenfalls untersucht und diskutiert.

6.1.1 Einfluss der verwendeten spektroskopischen Methode auf die Bestimmung der Energielücke

Mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden lässt sich die Bandlücke auf vier unterschiedliche Weisen bestimmen. Während bei EELS und VASE die kombinierte Zustandsdichte als Grundlage dient, sind es bei RIXS und XAS die partiellen Zustandsdichten im Valenzband und im Leitungsband. Bei nicht resonanter Anregung dient im Falle von XPS die totale Zustandsdichte im Valenzband als Grundlage. Die Größe der Bandlücke hängt im Allgemeinen von der zur Bestimmung verwendeten Methode ab. So wird z.B. mit optischen Methoden die optische Bandlücke E_{opt} und mit elektrischen Methoden die elektronische Bandlücke E_{ele} bestimmt. Des Weiteren spielt die bei der jeweiligen Methode zur Verfügung stehenden Detektionstiefe eine große Rolle. Bei optischen Methoden (UV/VIS, Reflektometrie) liegt diese aufgrund der großen mittleren freien Weglänge bei bis zu 2000 nm, während RIXS und XAS etwa 200 nm Detektionstiefe haben. UPS und IPES (Inverse PES) hingegen haben nur etwa 2-4 nm Detektionstiefe. Damit ist es möglich zwischen Oberflächen- und Volumenbandlücke zu unterscheiden.

Bei organischen Molekülen spielt noch ein weiteres Phänomen eine Rolle. Meist wird dabei von Molekülorbitalen anstatt von Bändern wie im Festkörper ausgegangen. Bei diesem Ansatz entspricht der HOMO-LUMO Abstand der Bandlücke. Der größte Wert für diese Energielücke besteht für den (hypothetischen) Fall eines freien Moleküls. Dabei werden jegliche Art von Relaxationsprozesse vernachlässigt, was als „frozen orbital“ bezeichnet wird. Bei einem Einbau eines Moleküls in einen Festkörper kommt es zur Polarisierung der Umgebung, wenn sich eine Ladung auf diesem Molekül befindet. Das Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO erhöht die Bindungsenergie des HOMO um die Polarisationsenergie. Ähnliches geschieht beim Hinzufügen eines Elektrons in das LUMO. Hierbei wird jedoch die Energie des LUMO um die Polarisationsenergie abgesenkt. Die sich daraus ergebene Energielücke wird auch Transportlücke E_t genannt. Sie ergibt sich aber ebenfalls auch im Falle eines Exzitons mit unendlich großem Abstand zwischen dem Elektron und dem dazugehörigen Loch. Befindet sich das Molekül jedoch an der Oberfläche, sind die Beiträge durch die Polarisierung schwächer, da ein Teil des polarisierenden Mediums nicht vorhanden ist. Die somit entstehende Energielücke ist damit größer als die Transportlücke. Dieser Fakt kommt vor allem bei oberflächenempfindlichen Methoden wie UPS und IPES zum Tragen, diese Methoden bestimmen also die Oberflächenbandlücke. Der Unterschied in der Polarisationsenergie zwischen Oberfläche und Volumen beträgt z.B. bei Anthracen 0,3 eV [184].

In Absorptions- oder Reflektionsmessungen sowie Ellipsometrimessungen wird die optische Energielücke E_{opt} bestimmt. Dabei entstehen Elektronen-Loch-Paare mit sehr hoher Bindungsenergie. Zwischen dem Elektron, welches in das Leitungsband angeregt wurde, und dem entstandenen Loch im Valenzband kommt es zur Coulombwechselwirkung. Dadurch entsteht eine Anziehung zwischen dem Elektron und dem Loch, was zu einer Absenkung der Energie des angeregten Elektrons und zur Anhebung der Energie des resultierenden Loches führt. Das Elektron und das Loch befinden sich nicht weiter im Valenz- bzw. Leitungsband, sondern in eigenen Energieniveaus innerhalb der Energielücke. So liegt das Energieniveau des Elektrons unterhalb des LBM und das des Loches oberhalb des VBM. Aus diesem Grund ist die sich dadurch ergebene optische Energielücke kleiner als die Transportlücke. Die Differenz zwischen der Transport- und optischen Energielücke wird als Exzitonen-Bindungsenergie bezeichnet. Diese kann in organischen Materialien bis zu 1 eV betragen [185].

Wie oben gezeigt existieren unterschiedliche Energielücken (Bandlücke, HOMO-LUMO Lücke). Jede der Energielücken hat ihre eigene technologische Bedeutung und es ist damit sehr wichtig die entsprechend notwendige Energielücke zu messen. So ist z.B. für die elektronische Anwendung die Transportlücke von entscheidender Wichtigkeit, während für die Anwendung in Solarzellen oder LEDs die optische Energielücke der Ausschlag gebende Faktor ist.

Da sich die Bandlücke aus der Energiedifferenz zwischen Valenzband und Leitungsband, beziehungsweise zwischen HOMO und LUMO ergibt, ist es wichtig diese Energien möglichst genau zu bestimmen. Dazu gibt es verschiedene Methoden. Die gängigste Methode zur Bestimmung des VBM und LBM ist die „straight line“ Methode, bei der der Ansatz des Valenz- bzw. Leitungsbandes mit Hilfe einer linearen Funktion gefittet wird und deren Schnittpunkt (extrapoliert) mit der Untergrundlinie als Wert für das VBM und LBM angenommen wird. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Bestimmung der Bandlücke bei den Oxide verwendet. Eine weitere Methode zur Bestimmung des VBM basiert auf dem Fitten des Spektrums mit Hilfe einer Fermi-Funktion. Bei dieser Methode entspricht der Wendepunkt der Position des VBM [186]. Bei der Ellipsometrie wird im allgemeinen die Tauc Methode verwendet wird. Dabei wird $(\alpha h\nu)^x$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie aufgetragen und der Ansatz mit einer linearen Funktion gefittet (siehe Abb. 5.10(d)). Der Parameter x dient dabei zur genaueren Bestimmung der Art der Energielücke. Für den Fall $x = 2$ handelt es sich um eine direkte und für $x = 0,5$ um eine indirekte Bandlücke. Die Werte geben die kleinstmögliche optische Energielücke an und sind meist kleiner als die Energielücke aus XPS, XAS und IPES.

Bei organischen Materialien mit Molekülorbital-Charakter hingegen wird meist das Maximum des ersten Peaks im VB und im LB zur Bestimmung des HOMO bzw. LUMO verwendet. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass Molekülorbitale als scharfe Linien ohne große Dispersion angesehen werden. Sie besitzen damit keinen bandartigen

Charakter und aus diesem Grund ist die „straight line“ Methode kein guter Ansatz. Molekülorbitale können auch entartet sein, was bedeutet, dass mehrere Orbitale die gleiche Bindungsenergie besitzen. Dieser Fall ist sehr gut bei C_{60} zu erkennen, wo das HOMO fünffach und das LUMO dreifach entartet sind (siehe Abb. 3.6).

Im Fall von CoPc und C_{60} wurde die Energielücke aus den XPS-, XAS- und RIXS-Daten als Abstand zwischen den Maxima im VB und LB bestimmt, während bei den Oxiden die „straight line“ Methode verwendet wurde. Eine Übersicht über die mit verschiedenen Methoden ermittelten Werte ist in Tabelle 6.1 gegeben. Des Weiteren ist in Abb. 6.1 der Vergleich der Ergebnisse aus den ResPES-, XAS- und RIXS-Messungen an der C1s- und N1s-Kante gezeigt. Dabei sind die Ergebnisse an der C1s-Kante in schwarz und jene an der N1s-Kante in blau dargestellt. Die gestrichelten Graphen zeigen jeweils Emissions- und Absorptions-Daten aus den RIXS-Messungen, während die durchgezogenen Graphen jeweils ResPES- und XAS-Spektren zeigen. HOMO und LUMO aus den ResPES- bzw. XAS-Daten sind ebenfalls gekennzeichnet.

Tabelle 6.1: Übersicht der ermittelten Werte für die Energielücke in eV bei CoPc und C_{60} (in Klammern die jeweilige Abbildung zur Bestimmung)

| Methode | XPS + XAS | RIXS | EELS | VASE |
|-------------------|--------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Art der Bandlücke | elektronisch | Volumen | Oberflächen | optisch |
| CoPc | 1,8 | 2,1 (Abb. 5.7(a)) | 1,6 (Abb. 5.10(a)) | 1,67 - 1,73 (Abb. 5.10(d)) |
| C_{60} | 2,3 | - | 1,7 (Abb. 5.13(a)) | 1,7 (Abb. 5.13(b)) |

Die HOMO-LUMO Lücke aus den XPS- (Abb. 5.5(a)) in Kombination mit XAS-Ergebnissen (Abb. 5.6(a)) ergibt einen Peak-zu-Peak Wert von 1,8 eV. Dabei ist zu beachten, dass dieser Wert mit Hilfe der XAS-Daten an der C1s-Kante ermittelt wurde, da sowohl das HOMO als auch das LUMO aus Kohlenstoffzuständen bestehen. Im XAS-Spektrum an der C1s-Kante in Abb. 5.6(a) wurde Peak A zur Bestimmung der Lage des LUMO verwendet. Bei Peak A', welcher 0,6 eV unterhalb von A liegt, handelt es sich wahrscheinlich um ein Core-Hole-Exziton. Ein Hinweis dafür ist die Energieposition des Peaks, welche sich unterhalb des Fermi-Niveaus, gekennzeichnet durch die Bindungsenergie des C_{B1s} , befindet. Der Unterschied in der Bindungsenergie der beiden unterschiedlichen Kohlenstoffatome im CoPc beträgt 1,4 eV, wohingegen der Unterschied zwischen den ersten beiden Peaks im XAS-Spektrum nur 0,6 eV beträgt. Zusätzlich ist das Verhältnis der Intensitäten im C1s XPS-Spektrum in etwa 3:1. Vor diesem Hintergrund müsste ebenfalls der Peak, welcher die Anregung aus dem C_{B1s} ins LUMO darstellt, eine höhere Intensität als die Anregung aus dem C_{P1s} ins LUMO aufweisen. Letzteres ist aber in den Absorptionsspektren nicht erkennbar. Die Werte für die Energielücke bei CoPc, welche

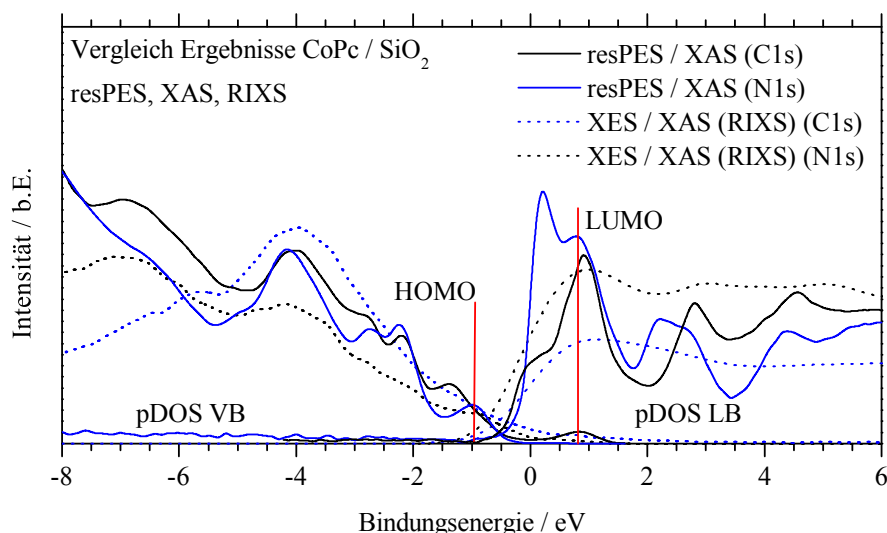


Abbildung 6.1: Vergleich der Ergebnisse aus den RIXS-, resPES- und XAS-Messungen an der C1s-Kante (schwarz) und N1s-Kante (blau). Dabei sind die RIXS-Ergebnisse gestrichelt und die resPES / XAS Ergebnisse durchgezogen dargestellt. HOMO und LUMO sind jeweils in rot gekennzeichnet.

mittels EELS und Ellipsometrie bestimmt wurden sind etwa 0,2 eV kleiner als der Wert aus XPS in Kombination mit XAS. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die Bildung von Exzitonen (siehe oben), wie es bei optischen Messmethoden meist der Fall ist. Aus den RIXS-Messungen an der C1s- und N1s-Kante ergibt sich jeweils ein Peak-zu-Peak Wert von 2,1 eV für die HOMO-LUMO-Lücke. Der Wert ist damit 0,3 eV größer als jener aus der Kombination der XPS- und XAS-Ergebnisse. Die Differenz könnte durch die unterschiedliche Informationstiefe der verwendeten Methoden entstehen. Während XPS (bei 90 eV AE) und XAS (im TEY-Modus) eher oberflächenempfindliche Methoden sind, ist RIXS aufgrund des Photon-in-Photon-out Ansatzes sehr volumenempfindlich. Diese Volumenempfindlichkeit müsste aber dazu führen, dass die Energielücke kleiner als jene mit oberflächenempfindlichen Methoden gemessene ist. Die Volumenpolarisation ist stärker als die Oberflächenpolarisation und führt zu einer kleineren Energielücke (siehe oben). Somit sollte der Wert aus den RIXS-Messungen etwas geringer sein als der Wert aus der Kombination der XPS- und XAS-Messungen. Ein anderer Grund für den größeren Wert könnte auch die relativ große Schrittweite von 0,5 eV bei der Anregungsenergie während der Messungen sein. Diese machen die Bestimmung der Position des LUMO schwieriger. Des Weiteren wurde die Position des LUMO aus den PFY-Daten bestimmt, welche Unterschiede zu den TEY-Daten zeigen. Die Spektren sind nicht so scharf und zeigen ebenfalls nicht alle Features, welche in den TEY-Spektren zu erkennen sind. Des Weiteren sind auch die Intensitäten der einzelnen Peaks unterschiedlich. Die alternative Bestimmung des HOMO-LUMO-Abstandes über den Abstand der dazugehörigen Raman-Linie zum elastischen Kanal aus der 2D-Darstellung der RIXS-Daten in Abb. 5.7(a) gestaltet sich

ebenfalls schwierig. Grund dafür ist, dass es ebenfalls eine Signalintensität zwischen dem elastischen Kanal und der Raman-Linie gibt. Dadurch ist eine genau Ermittlung der Position letzterer nur bedingt möglich. Die Intensität stammt womöglich vom Emissionen aus Defekten und exzitonischen Zuständen.

Neben CoPc wurde auch C₆₀ hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften untersucht. In Tabelle 6.1 sind ebenfalls die erhaltenen Werte für die Energielücke zusammengefasst. Es liegen im Fall von C₆₀ keine RIXS-Daten vor. In der Literatur wird ein HOMO-LUMO-Abstand von 2,0 eV in den RIXS-Daten an der C1s-Kante gefunden [142]. Der Peak-zu-Peak Wert aus den XPS- und XAS-Daten ergibt einen Wert von 2,3 eV. Es wurde dabei ebenfalls wie bei CoPc nicht der erste Peak im C1s-XAS-Spektrum als LUMO genommen, sondern wie in Abb. 5.12 zu sehen, die Schulter im Peak A. Der Peak A selbst wird als Exziton identifiziert. Schnadt et al. [187] zeigen, dass der Abstand zwischen dem HOMO und dem ersten Peak im XAS-Spektrum (siehe Abb. 5.12) nahezu perfekt mit dem entsprechenden HOMO-Exziton Abstand aus den ESPS (engl. Excited State Photoemission Spectroscopy) Messungen übereinstimmt. Sie finden ebenfalls eine Differenz von 0,3 eV in der Bindungsenergie zwischen Valenz- und Core-Exziton, wobei das Core-Exziton die größere Bindungsenergie besitzt. Es wird erwartet [188, 189] und in einigen Fällen auch gemessen [190] oder berechnet [191], dass die Exziton-Bindungsenergie im Fall von Core-Hole-Spektroskopie größer als in der optischen Spektroskopie ist. Weinhardt et al. [142] finden eine Differenz von $0,5 \pm 0,2$ eV zwischen Valenz- und Core-Exziton. Die Coulomb-Interaktion zwischen dem Rumpfloch und dem Elektron im Leitungsband kann die unbesetzten Zustände stark beeinflussen. Im Fall von C₆₀ ist dieser Effekt besonders sichtbar im Vergleich zwischen dem XAS-Spektrum und dem IPES-Spektrum [187]. Die beiden Zustandsdichten unterscheiden sich wesentlich voneinander, wobei es sich hauptsächlich um einen Rumpfloch-Effekt handelt. Das XAS-Spektrum ist zu kleineren Energien verschoben. Der Unterschied von etwa 1,5 eV wird von der Coulomb-Interaktion dominiert [192, 193].

Der Unterschied in der Energie zwischen Valenz- und Rumpfloch-Exziton ist ebenfalls ein Rumpf-Loch-Effekt. Es kommt dabei durch die Erzeugung des Rumpflochs zu einer Rehybridisierung der Zustände im Molekül. Von den Erwartungen her müsste der Unterschied zwischen der Energie des Valenz- und Rumpfloch-Exzitons größer als die gemessenen 0,3 eV betragen. Dass letzteres nicht der Fall ist, liegt am π -System des C₆₀-Moleküls, welches eine sehr gute Abschirmung des Rumpfloches ermöglicht. Das Resultat der Abschirmung ist eine Neuverteilung der positiven Ladung des Rumpflochs über das komplette Molekül hinweg. Dieser Zustand entspricht fast der energetischen Situation eines Valenzlochs und somit der eines Valenz-Exzitons [194].

Mittels EELS und Ellipsometrie wurde jeweils ein Wert von 1,7 eV für die Energielücke von C₆₀ bestimmt. Der Wert ist wie erwartet kleiner als jener aus den XPS- und

XAS-Messungen sowie den RIXS-Daten aus der Literatur. Für die Erklärung des großen Unterschieds zwischen dem XPS-XAS Wert und dem optischen Wert könnten zwei Dinge in Frage kommen. Erstens der ermittelte Wert in den EELS- und Ellipsometrie-Messungen entspricht dabei der Erzeugung eines Exzitons. Der eigentliche HOMO-LUMO-Übergang ist bei C_{60} aufgrund der Parität der beiden Orbitale optisch verboten und nur schwach aufgrund von Festkörper-Effekten zu beobachten. Beide Orbitale besitzen eine ungerade Parität. Der erste optisch erlaubte Übergang aus dem HOMO ins LUMO+1 ist bei einer Energie von etwa 3,7 eV zu erkennen (Abb. 5.13(a), 5.13(b)). Shirley et al. [195] berechnen Werte von 1,58 eV und 1,3 eV für die Anregungsenergien von Singlet- respektive Triplet-Exzitonen in C_{60} . Da bei optischen Messungen vorrangig Singlet-Exzitonen gemessen werden, liegt der Wert von 1,58 eV sehr nah am ermittelten Ergebnis von 1,7 eV. Die zweite Erklärung geht nicht vom Molekül-Charakter bei der Bestimmung der Energielücke aus, sondern von einem bandartigen Charakter. Dabei bilden die jeweilig entarteten Molekülorbitale Bänder aus. Saito & Oshiyama [5] zeigen, dass die Dispersion des HOMO und LUMO kleiner als 0,5 eV ist und somit sehr flache Bänder wie etwa bei d- bzw. f-Niveaus in Metallen entstehen. Auch die restlichen Bänder zeigen eine relativ kleine Dispersion. Mit der Annahme eines bandartigen Charakters im Fulleren ergibt sich eine andere Auswertung der XPS- und XAS-Daten. Es ist nicht mehr möglich den Peak-zu-Peak-Abstand zur Bestimmung der Energielücke zu verwenden, sondern die „straight line“ Methode wie bei den Metalloxiden. Das Resultat dieser Auswertung liefert einen Wert von 1,6 eV. Somit kann die ermittelte Energielücke aus EELS und Ellipsometrie auch der minimalen Energiedifferenz zwischen Valenzband und Leitungsband entsprechen.

Im Gegenteil zu den oben diskutierten organischen Proben, bei denen die Energielücke der Abstand zwischen HOMO und LUMO ist, handelt es sich bei den nachfolgend diskutierten Systemen um Oxide, bei denen die Energielücke der Abstand zwischen dem VBM und dem LBM darstellt. Hierbei wurde zur Bestimmung die „straight line“ Methode verwendet und die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 6.2 zu sehen. In Abb. 6.2 sind die Ergebnisse der HfO_2 XPS-, XAS- und RIXS-Messungen zusammen gezeigt. Dabei sind die XPS- und XAS-Daten in schwarz und die RIXS-Daten in blau dargestellt. Zusätzlich sind das VBM und LBM mittels „straight line“ Methode in rot gezeigt. Die Bandlücke von HfO_2 mittels XPS und XAS ergibt einen Wert von 5,6 eV. Dieser Wert wurde aus der Abb. 5.21 bestimmt. In der Literatur werden Werte zwischen 5,25 eV und 6,0 eV für die Bandlücke berichtet [18]. Die Bestimmung der Bandlücke aus den RIXS-Messungen ist nicht komplizierter als wie die mittels XPS und XAS. Für die Ermittlung wurden die RIXS-Daten in Abb. 5.22 benutzt. Die Bandlücke kann wiederum auf zwei Arten bestimmt werden. Die erste Methode verwendet die Raman-Linie, welche den Verlust über die Bandlücke darstellt. Der Abstand zwischen letzterer und der Rayleigh-Linie ergab dabei einen Wert von 5,6 eV. Zur Bestimmung der Lage wurden die Daten jeweils logarithmisch und linear dargestellt. Es stellte sich heraus, dass die logarithmischen Darstellung zu einer besse-

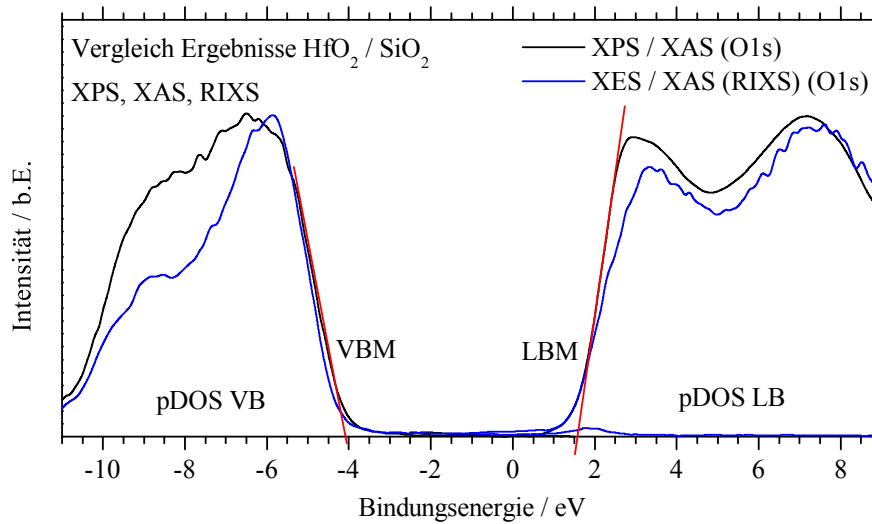


Abbildung 6.2: Vergleich der Ergebnisse von HfO_2 aus den XPS-, RIXS- und XAS-Messungen an der O1s-Kante. Dabei sind die RIXS-Ergebnisse in blau und die XPS / XAS Ergebnisse in schwarz dargestellt. VBM und LBM sind jeweils in rot gekennzeichnet.

ren Bestimmung der Bandlücke führt und generell einen kleineren Wert im Vergleich zur linearen Darstellung ergibt. Der Vorteil der logarithmischen Darstellung ist, dass dabei Regionen niedriger Intensitäten besser sichtbar werden. Die Unterschiede zwischen den ermittelten Bandlücken mittels beider Darstellungen beträgt zwischen 0,5 eV für dicke Schichten und etwa 1,0 eV für sehr dünne Schichten.

Tabelle 6.2: Übersicht der ermittelten Werte für die Energielücke in eV bei den unterschiedlichen Materialsystemen (in Klammern die jeweilige Abbildung zur Bestimmung)

| Methode | XPS + XAS | RIXS | EELS |
|-------------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------|
| Art der Bandlücke | elektronisch | Volumen | Oberflächen |
| HfO_2 | 5,5 (Abb. 5.21) | 5,6 (Abb. 5.22(a)) | 6,1 - (Abb. 5.25(a)) |
| Al_2O_3 | 6,0 (Abb. 5.31) | - | 7,1 (Abb. 5.32) |
| In_2O_3 | 3,0 (Abb. 5.40) | - | - |
| Ga_2O_3 | 4,95 (Abb. 5.46) | - | - |

Die zweite Methode zur Bestimmung der Bandlücke aus den RIXS-Daten ist äquivalent zur Bestimmung mittels XPS und XAS. Hierbei werden ein Emissionsspektrum und ein Absorptionsspektrum über eine gemeinsame Energieachse dargestellt (Abb. 5.22(c)). Die

gemeinsame Energieachse ergibt sich durch die Verknüpfung der Anregungsenergie und der Emissionsenergie über den elastischen Kanal. Die Darstellungen für die drei HfO_2 -Proben sind in Abb. 5.22(c), 5.23(e), 5.23(f) zu sehen. Die lineare Approximation beider Kanten (XES und XAS) ergibt einen Wert zwischen 4,1 eV und 4,6 eV für die Bandlücke. Dieser Wert unterscheidet sich um bis zu 1,5 eV von dem Wert, welcher mittels der ersten Methode bestimmt wurde. Aus diesem Grund ist eine weitere genauere Betrachtung der Ergebnisse notwendig. Als Grund für den Unterschied können Defekte in Frage kommen. Deren Einfluss wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

6.1.2 Einfluss von Defekten

Bei den Defekten muss es sich um Sauerstoffdefekte handeln, da RIXS ein atomarer Prozess ist und die oben genannten Messungen an der O1s-Kante durchgeführt wurden. Des Weiteren liegen die Defektzustände jeweils nahe dem VBM und dem LBM. Dadurch kommt es zur Absorption in leere Defektzustände nahe dem LBM und zur Emission aus besetzten Defektzuständen nahe dem VBM. Es besteht auch die Möglichkeit, dass die Defektzustände am LBM besetzt oder am VBM leer sind, doch selbiges würde dazu führen, dass in den Emissions- bzw. Absorptionsspektren bei den jeweiligen Energien Peaks zu beobachten wären. Letzteres ist nicht der Fall (siehe Abb. 5.22(a)). Bei den Defekten selbst handelt es sich um Sauerstoff-Fehlstellen und Sauerstoff-Interstitials. Xiong et al. [196] zeigen, dass bei HfO_2 die Sauerstoffdefekte die dominierenden Defekte darstellen. Der Grund dafür ist der Unterschied in der Valenz zwischen Hf und O was zur Folge hat, dass die Formierungsenergie der Hf-basierten Defekte etwa doppelt so hoch ist wie die für O-basierte. Des Weiteren zeigen Xiong et al. [196], dass Sauerstoff-Fehlstellen zu Energieniveaus im oberen Bereich der Bandlücke führen. Sauerstoff-Fehlstellen können fünf verschiedene Ladungszustände besitzen (-2 bis +2). Zur Absorption tragen nur die Konfigurationen +2 bis -1 bei, da die zweifach negative geladene Fehlstelle komplett besetzte Energieniveaus besitzt. Die unbesetzten oder teilweise unbesetzten Niveaus befinden sich bei den anderen Konfigurationen zwischen 0,1 eV bis 0,9 eV unterhalb des LBM [197, 198]. Letzteres ist in guter Übereinstimmung mit dem Bereich in den RIXS-Daten (Abb. 5.22(a)), in dem eine Absorption zu beobachten ist. Dieser Bereich ist ebenfalls in Abb. 5.22(c) zu erkennen. Broqvist et al. [197] zeigen ebenfalls, dass die Sauerstoff-Fehlstellen für zahlreiche experimentelle Beobachtungen verantwortlich sind, unter anderem optische Absorptionsbanden für Anregungsenergien kleiner der Bandlücke.

Für die Emission oberhalb des VBM sind nicht die Fehlstellen verantwortlich, sondern sogenannte Interstitials. Diese Interstitials bilden Peroxid-artige Strukturen. Da es sich bei dieser Art von Defekt um eine O-O Bindung handelt, befinden sich die besetzten Zustände entweder im Valenzband oder leicht oberhalb davon [196]. Xiong et al. [196] zeigen, dass sich besetzte Zustände bis etwa 0,5 eV oberhalb des VBM finden. Letzteres ist wiederum

der Bereich, in dem es in den RIXS-Daten in Abb. 5.22(a) zu Emissionen kommt. Auch in Abb. 5.22(c) sind diese Emissionen zu sehen. Neben den besetzten Zuständen besitzen die I_O^0 - und I_O^+ -Interstitials auch leere Zustände. Diese befinden sich zwischen 4 eV und 4,5 eV oberhalb des VBM und sind ebenfalls ein mögliches Trap-Level für Elektronen.

Zusammenfassend kann für die Bestimmung der Bandlücke aus RIXS-Messungen folgendes abgeleitet werden. Die Methode mit dem Abstand zwischen der Rayleigh-Linie und der Raman-Linie für den Verlust über die Bandlücke ergibt eine gute Übereinstimmung mit der Literatur. Es ist dabei von Vorteil die Daten logarithmisch darzustellen. Die Bestimmung mittels XES- und XAS-Spektrum gestaltet sich schwieriger. Hierbei muss vor allem auf die Defekte geachtet werden, welche sowohl zum XES- als auch zum XAS-Spektrum beitragen. Diese Defekte verringern den ermittelten Wert für die Bandlücke. Unter Zuhilfenahme der zweidimensionalen Darstellung der Ergebnisse ist eine genauere Bestimmung des VBM und LBM möglich, wie in Kapitel 5.2.1.5 gezeigt.

Bei der Bestimmung der Bandlücke mittels EELS ergab sich ein Wert von 6,1 eV. Dieser Wert ist 0,5 eV größer als die Werte aus den XPS/XAS- und den RIXS-Messungen (2D-Methode), wobei in der Literatur ebenfalls Werte bis 6,0 eV für die Bandlücke berichtet werden [18]. Für den Unterschied zu den anderen Ergebnissen könnte es mehrere Gründe geben. Erstens kann es beim Wachstum zur Bildung von Silikat kommen. $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ hat eine größere Bandlücke und in der Literatur werden Werte zwischen 5,6 eV und 7,0 eV je nach Zusammensetzung berichtet [199]. Jedoch wurden in den XPS-Daten (Abb. 5.15 und 5.18(b)) keine Silikate beobachtet. Weder in den O1s- noch in den Hf4f-Daten kam es zu zusätzlichen Peaks, welche auf ein Silikat deuten könnten. Der zweite Grund für den Unterschied kann von der extrem kleinen Schichtdicke kommen. Bei den gemessenen Proben handelt es sich um Schichtdicken von maximal 1 nm. Die Literaturwerte für die Bandlücke sind größtenteils Volumenwerte, stammen also von Schichten, die sehr viel dicker als die hier untersuchten sind. Ein Grund dafür ist, dass in den dünnen Schichten die Oberflächeneffekte dominieren und aufgrund der meist großen Anzahl von Oberflächendefekten die Werte für die Bandlücke somit in ultra-dünnen Schichten nicht die Volumenwerte besitzen. Das Problem ist auch schon in den RIXS-Daten der 1 nm Schicht zu beobachten (Abb. 5.23(a)). Auf der anderen Seite ist es jedoch erstaunlich, dass zwei Monolagen HfO_2 schon in etwa Volumenwerte besitzen.

6.1.3 Einfluss einer Dipolschicht

Ein dritter Grund für die größere Bandlücke in den EELS-Ergebnissen könnte eine Dipol-Schicht sein. Solch eine Dipol-Schicht ist möglicherweise auch der Grund, warum auf geätztem und damit -OH terminiertem SiO_2 die Bandlücke von SiO_2 geringer als der Literaturwert von 8,9 eV ausfällt (siehe Abb. 5.25(b)). Der Dipol entsteht an der Grenzfläche von SiO_2 zu HfO_2 . In der Literatur gibt es unterschiedliche Erklärungen für dessen

Herkunft. Lin & Robertson [200] geben als Ursache eine Diskontinuität in der Elektronegativität zwischen den Elementen an. Diese Diskontinuität führt zur Generierung eines Dipols an der Grenzfläche sowie im HfO_2 . Aufgrund der unterschiedlichen Abschirmung entsteht ein Netto-Dipol mit der positiven Ladung im HfO_2 und der negativen im SiO_2 . Wang et al. [68] diskutieren eine andere Ursache für den Dipol an der Grenzschicht. Ihrer Meinung nach sind DCIGS (engl. dielectric contact induced gap states) verantwortlich. Ihr Model beruht auf einer modifizierten Basis von MIGS (engl. metal induced gap state). Das Ergebnis ihrer Berechnungen ist ein Dipol mit der Stärke von etwa 0,3 eV an der Grenzfläche, welcher ebenfalls die positive Ladung im HfO_2 und die negative im SiO_2 hat. Einen dritten Ansatz zur Erklärung des Dipols schlagen Kita & Toriumi [201] vor, indem Sie die unterschiedliche Flächendichte von Sauerstoffatomen an der Grenzfläche als intrinsischen Ursprung für die Formation eines Dipols sehen. Der Sauerstoff bewegt sich dabei von der Seite mit hoher Dichte zur Seite mit geringerer Dichte und bestimmt damit die Richtung des Dipols. Im Fall der Grenzfläche von $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ besitzt HfO_2 die größere Dichte an Sauerstoffatomen pro Fläche und somit kommt es zu einer Bewegung von Sauerstoffatomen in Richtung SiO_2 . Die Folge ist eine negative Ladung auf der SiO_2 Seite und eine entsprechend positive auf der von HfO_2 . Die Stärke des Dipols berechnen Kita & Toriumi [201] ebenfalls mit 0,3 eV. Die technologische Folge eines Dipols an der Grenzfläche ist eine Verschiebung der Flachbandspannung in Metall-Oxid-Halbleiter (MOS) Strukturen, bzw. eine entsprechende Änderung der Schwellspannung von MOS-Bauelementen. Diese Verschiebung wird dem oben diskutierten Dipol mit positiver Ladung im HfO_2 zugeschrieben. Wang et al. [202] jedoch zeigen eine komplett entgegengesetzte Theorie, welche ebenfalls mit elektrischen Messungen übereinstimmt. Sie zeigen, dass eine große Menge an festen negativen Ladungen ($-1,15 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) an der Grenzfläche die positive Verschiebung in der Flachbandspannung verursacht und nicht der Dipol mit positiver Ladung im HfO_2 . Wang et al. [202] geben den Dipol an der Grenzfläche mit -0,38 eV an. Einige Untersuchungen zeigen, dass wohlmöglich Sauerstoff Fehlstellen für die positiven Ladungen im Volumen von HfO_2 verantwortlich sind, aber mit geeigneten Prozessen (Einbau von Stickstoff- oder Fluoratomen) verringert werden können [203, 204].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass von den oben diskutierten Effekten nur zwei als Ursache für die größere Bandlücke in Betracht kommen. Das ist zum einen der Effekt der ultradünnen Schicht und dass solche Schichten nicht automatisch ihre Volumenwerte für die entsprechenden physikalische Größen besitzen. Zum anderen der Effekt mit dem Dipol an der Grenzfläche zwischen SiO_2 und HfO_2 . Welche der beiden Effekte nun genau die Ursache ist, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden, da die entsprechenden Messungen nur an den ultradünnen Schichten durchgeführt wurden. Auf der anderen Seite kann es aber auch genau so möglich sein, dass keines der beiden als Ursache in Frage kommt und der Wert von 6,1 eV aufgrund der großen Spanne von Ergebnissen in der Literatur richtig ist. Werden die unterschiedlichen Ergebnisse für die Bandlücke von

HfO₂ betrachtet (siehe Tabelle 6.2), liegen sie alle in dem in der Literatur vorkommenden Bereich (zwischen 5 eV und 6 eV) [18].

Die Ergebnisse von Al₂O₃ zeigen eine Bandlücke von 6 eV in den XPS/XAS- und 7,1 eV in den EELS-Messungen. Dieser Wert ist deutlich kleiner als jener von α -Al₂O₃ von 8,8 eV [159]. Der Grund dafür ist, dass die mit ALD hergestellten Schichten amorpher Natur sind [31]. In Al₂O₃ sind ebenfalls Sauerstoffdefekte die dominierende Art von Defekten, wobei Fehlstellen sowie auch Interstitials in gleicher Weise favorisiert sind [205]. Die neutralen Sauerstofffehlstellen (F-Zentren) zeigen im Verlustspektrum einen Peak bei 6,1 eV [31]. Dieser Peak ist ebenfalls in den Ergebnissen in Abb. 5.32 zu sehen und stellt gleichzeitig den ersten Ansatz der Verlustfunktion dar. Die Verlustenergie entspricht dabei auch dem Wert für die Bandlücke in den XPS/XAS-Messungen (siehe Tabelle 6.2). Das heisst, dass die kleinere Bandlücke in den XPS/XAS-Messungen ein Resultat von Defektzuständen in der Nähe des VBM und LBM aufgrund der amorphen Struktur sein könnte.

Für die beiden TCOs (In₂O₃ und Ga₂O₃) liegen im Rahmen dieser Arbeit nur Werte für die Bandlücke mittels XPS/XAS vor. Die Werte betragen 3,0 eV und 4,9 eV für Indiumoxid respektive Galliumoxid. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus optischen Messungen [91] und XPS-Messungen [10] in der Literatur. Der einkristalline Charakter der Proben mit einer relativ geringen Zahl an Defekten führt dazu, dass die Defekte die Bestimmung der Bandlücke nicht so stark beeinflussen wie z.B. im Fall von Al₂O₃.

6.2 Defekte

6.2.1 Fano Anti-Resonanz an der O1s Kante

Wie im vorherigen Teil diskutiert haben Defekte in Oxiden einen großen Einfluss auf die Bandlücke und können mit den unterschiedlichsten Methoden sichtbar gemacht werden. Ein weiterer Effekt, der durch Defekte verursacht wird, ist die Beobachtung eines Fano-Profiles in den ResPES-Daten der unterschiedlichen Oxide (Abb. 5.17, 5.29, 5.37, 5.43). Die Intensität der Photoemission zeigt bei resonanter Anregung an der O1s-Kante eine eindeutige Anti-Resonanz. Diese Anti-Resonanz ist im Besonderen in den CIS-Spektren der einzelnen Oxide in Abb. 5.21, 5.31, 5.40, 5.46 erkennbar. Dabei wurden die entsprechenden Spektren jeweils bei einer Bindungsenergie ausgewählt, die dem ersten Peak im jeweiligen Valenzband entspricht. Die Anti-Resonanz beginnt meist schon im Valenzband und erstreckt sich über die ganze Bandlücke hinweg. Eine Fano-Anti-Resonanz wird durch eine Interferenz von zwei gleichartigen Elektronenwellenfunktionen erklärt [42, 206]. Fano argumentiert, dass durch die Interferenz zweier Photoemissionskanäle ein asymmetrisches

Linienprofil in den Daten entstehen kann und führte den Formparameter (Asymmetrieparameter) $q = \beta^2/\alpha^2 \cdot V$ ein [42]. Letzterer gibt das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten in den diskreten Zustand (β) und dem Kontinuums-Zustand (α) an, wobei V die Kopplung zwischen den beiden Kanälen beschreibt. Im Grenzwert $q \rightarrow \infty$ ist der Übergang in den Kontinuums-Zustand sehr schwach, und die Linienform wird fast ausschließlich vom Übergang in den diskreten Zustand bestimmt. Dadurch ergibt sich Lorentz-Profil. Im Fall $q = 1$ ist die Stärke beider Übergänge gleich groß und es ergibt sich ein asymmetrisches Linienprofil. Ein Parameter $q = 0$ ist einzigartig für die Fano-Resonanz und beschreibt einen symmetrischen Dip, welcher auch als Anti-Resonanz bezeichnet wird.

Um nun den Ursprung dieser Anti-Resonanz an der O1s-Kante zu erklären, kommen nur Sauerstoff-basierte Defekte in Betracht. Der Grund dafür liegt in der Dipol-Auswahlregel, welche für die resonante Anregung aus einem O1s-Rumpfniveau beachtet werden muss. Folglich müssen diese Übergänge über O2p⁵-Zustände erfolgen, weil nur selbige einen leeren Platz für das angeregte Elektron besitzen. Im Zerfallsprozess resultiert dabei der indirekte Kanal aus einem resonanten O2p⁵⁺¹-Zustand, welcher aufgrund von Autoionisation einen O2p⁴-Endzustand erzeugt. Der direkte Kanal ist dabei die Photoemission aus den O2p⁵-Zuständen. Beide Kanäle haben somit den gleichen O2p⁴-Endzustand. Das Phänomen kann wie folgt interpretiert werden. Das resonant angeregte Elektron hat die Chance im leeren Platz im O2p⁵-Zustand zu "parken". Diese Zeit die dabei verstreicht, führt zu einer Phasenverschiebung und zu der Interferenz mit dem normalen Photoemissions-Prozess. Somit kann geschlossen werden, dass das Fano-Profil ein Indiz für die Existenz von O2p⁵-Zuständen ist, weil sonst ein zweiter Kanal über den O2p⁵⁺¹-Zwischenzustand nicht möglich wäre. Aufgrund der Beobachtung, dass schon die Photoemission aus den ersten Valenzbandzuständen zum Fano-Profil beitragen, lässt darauf schließen, dass bereits in den obersten Zustände im Valenzband teilweise Beiträge von O2p⁵-Defekten vorhanden sind. Eine Erklärung dafür wäre, dass diese Zustände eher dazu neigen Defektzustände zu bilden und sich damit die kovalente Aufspaltung der Sauerstoffzustände weiter verringert, was schlussendlich zu Zuständen innerhalb der Bandlücke führt. Im folgenden werden als Ursache dieser Zustände Polaronen angesehen, im Besonderen kleine Loch-Polaronen. Kleine Polaronen sind auf einen kleinen lokalen Bereich beschränkt und das Elektron verteilt sich auf nicht viel mehr Raum als ein Ion und dessen nächste Umgebung. Einen Überblick über Polaronen in Oxiden, im speziellen in Übergangsmetalloxiden, an Oxid-Grenzflächen und in Oxiden auf Silicium, ist in Stoneham zu finden [207]. Diese Art von Defekten wird durch verschiedenste Beiträge stabilisiert. Im allgemeinen sind dies Gitterverzerrungen, Veränderungen in den lokalen dielektrischen Eigenschaften oder andere strukturelle Verzerrungen [208]. Alle zuvor genannten Effekte führen zu einem Energiebeitrag, welcher eine Stabilisierung des Lochs an einem Sauerstoffatom bewirkt. Dieser Energiebeitrag trägt dazu bei, dass der Loch-Zustand lokalisiert und korreliert ist und somit nicht innerhalb der Fermi-Statistik und

ebenfalls nicht als normales Doping behandelt werden kann. Aufgrund der ausgeprägten Existenz der Fano-Resonanz innerhalb der Bandlücke müssen solche Polaronen-Zustände eine Art Loch-Kontinuum erzeugen, welches sich ebenfalls über die komplette Bandlücke erstreckt. Eine wichtige Eigenschaft dieser Loch-Polaronen ist, dass die Sauerstoffatome in ihrem Untergitter einen eigenen Lochtransport erzeugen. Dieser Ladungstransfer erfolgt dabei mittels Hopping [209]. Die negative Ladung kann aus diesem Grund separat behandelt werden. Sie ist wahrscheinlich an den Metall-Atomen lokalisiert und führt dadurch zu einer lokalen Änderung der Oxidationszahl oder erzeugt ein Elektron-Polaron. Dadurch werden Elektronen an das Metall-Untergitter abgegeben. Solche Polaronen lassen sich in den hier verwendeten Oxiden finden. Ramo et al. [210, 211] zeigen rechnerisch, dass es in HfO_2 sowohl intrinsische als auch durch Defekte verursachte Elektron- und Loch-Polaronen gibt. Sie kommen zu dem Schluss, dass die Bildung an den dreifach koordinierten Sauerstoffatomen im monoklinen HfO_2 bevorzugt wird und stabiler ist. Außerdem zeigen sie auch, dass es sich dabei um kleine Polaronen handelt und sich die Defektzustände der Loch-Polaronen oberhalb des VBM befinden. Die Existenz von solchen Loch-Polaronen-Zuständen in Materialien mit großer Bandlücke, wie z.B. Ga_2O_3 , In_2O_3 und Al_2O_3 zeigen Varley et al. [212]. Sie zeigen mit Hilfe von Hybrid-Funktional-Berechnungen, dass die Löcher dazu tendieren kleine Polaronen mit charakteristischer Gitterverzerrung auch ohne die Existenz von Defekten oder Verunreinigungen zu bilden. Ebenfalls zeigen sie, dass diese Polaronen-Zustände eine Erklärung für in diesen Materialien beobachtete Lumineszenz-Peaks sind. Lang und Zunge [213] zeigen die Existenz von Polaronen in In_2O_3 aufgrund von Defekten im Material. Für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigen Jacobs und Kotomin [209] mittels Simulation das Vorhandensein von Loch-Polaronen. Somit können die Fano-Profile in allen in dieser Arbeit untersuchten Oxiden, mit Hilfe von Loch-Polaronen erklärt werden.

6.2.2 Der 3-Loch-Auger-Prozess

In den resPES-Daten in Abb. 5.17, 5.29, 5.37, 5.43 ist zu erkennen, dass das erste Absorptionsband an der Sauerstoff-Resonanz einem Auger-Prozess zugeordnet werden kann. Dieser Prozess muss jedoch verschieden vom normalen Spektator-Auger-Zerfall sein, welcher an der Resonanz unter einem Winkel von 45° sichtbar wäre. Stattdessen verläuft dieser Auger wie in den Abb. 5.17, 5.29, 5.37, 5.43 zu sehen unter einem Winkel von $67,5^\circ$. Dieser Winkel unterscheidet sich von dem des normalen Augers, welcher bei allen Oxiden erst oberhalb der ersten Absorption beginnt. Besonders deutlich ist der $67,5^\circ$ -Auger bei Al_2O_3 (Abb. 5.29), aufgrund der nichtvorhandenen Metall-Rumpfniveaus in dem entsprechenden Energiebereich, zu erkennen. Die Beschreibung dieses neuartigen Resonanz-Mechanismus kann mit Hilfe des Anstiegs und des dazugehörigen Winkels in den resPES-Diagrammen

mit der nachstehenden Formel erfolgen.

$$\Delta = \frac{\Delta_{bind.}}{\Delta_{exc.}} = \tan(\alpha) = \cot\left(\frac{\pi}{2n}\right) \quad (6.1)$$

Dabei beschreibt n die Anzahl der Löcher im Endzustand. Damit lässt sich ebenfalls der Anstieg für den 1-Loch- und 2-Loch-Auger-Zerfall beschreiben. Im Falle des 1-Loch- (Participator) Auger ($n=1$) ergibt sich ein Winkel von 0° und im Fall des 2-Loch- (Spektator) Auger ($n=2$) ein Winkel von 45° . Der Fall $n=3$ mit dem Winkel von $67,5^\circ$ wird im folgenden als 3-Loch-Auger bezeichnet. Es kann auch die Bezeichnung „verzögerter“ Participator-Auger, in welchem das resonant angeregte Elektron in einem lokalisierten Defektzustand in der Bandlücke „geparkt“ wird, verwendet werden. Als Konsequenz ergibt sich eine längere Lebensdauer als die des Lochs im Rumpfniveau. Letzteres wird während der längeren Lebensdauer des angeregten Elektrons durch Valenzelektronen aufgefüllt. Der Participator-Prozess kann nur unter Zuhilfenahme eines weiteren Lochs in einem Rumpfniveau erfolgen. Die längere Lebensdauer des angeregten Zustandes entsteht dadurch, dass das Elektron nicht länger im Leitungsband ist, sondern in einem lokalisiertem Defektzustand gefangen ist. Letzteres ist in den CIS-Spektren in Abb. 5.21, 5.31, 5.40, 5.46 zu erkennen. Der 3-Loch-Auger-Prozess, welcher im Rahmen dieser Arbeit an den Oxiden beobachtet und im folgenden beschrieben wird, wurde in der Arbeitsgruppe ebenfalls von M. Richter an Kohlenstoff-basierten Materialien beobachtet ([214, 215]). Die Erarbeitung eines Modells und der Grundlagen des 3-Loch-Auger-Prozesses entstand in Diskussion mit ihm.

Der 3-Loch-Auger ist ein Endzustands-Prozess, in welchem das primäre Rumpfloch am O1s-Niveau gefüllt wird und drei Valenzlöcher V^1 , V^2 , und V^3 verursacht. Die daraus resultierende Energie wird auf das resonant angeregte Elektron übertragen, welches als Participator-Elektron das Material verlässt. Der komplette Prozess ist in Abb. 6.3 gezeigt. Der erste Schritt ist die Erzeugung des primären Rumpfloches an der O1s-Kante und die Anregung des Elektrons in leere Leitungsbandzustände (Schritt 1). Letzteres Elektron wird anschließend in einem leeren lokalisierten Defektzustand gefangen (Schritt 2). Dabei wird es durch die Coloumb-Energie stabilisiert und hat somit eine längere Lebensdauer verglichen mit einem Elektron im Leitungsband. Konsequenterweise hat das Elektron damit auch eine längere Lebensdauer als der folgende Spectator-Auger-Prozess (Schritt 3 und 4, zusätzlich mit „S“ in Abb. 6.3 bezeichnet). Dieser Prozess erzeugt zwei Valenzlöcher (V^1 und V^2). Bis zu diesem Punkt ist der Prozess ein typischer Spektator-Auger-Zerfall. Der 3-Loch-Auger-Prozess involviert nun das Primärelektron in seinem lokalisiertem Zustand, welches als Participator-Auger-Elektron emittiert wird. Es ist aber kein gewöhnlicher Participator-Auger, weil das Elektron ein anderes passendes Rumpfloch benötigt. Das lokalisierte Elektron sieht ein anderes Rumpfloch als virtuellen Anfangszustand an. Wenn eines der anderen Rumpflöcher mit einem Elektron aus dem Valenzband gefüllt

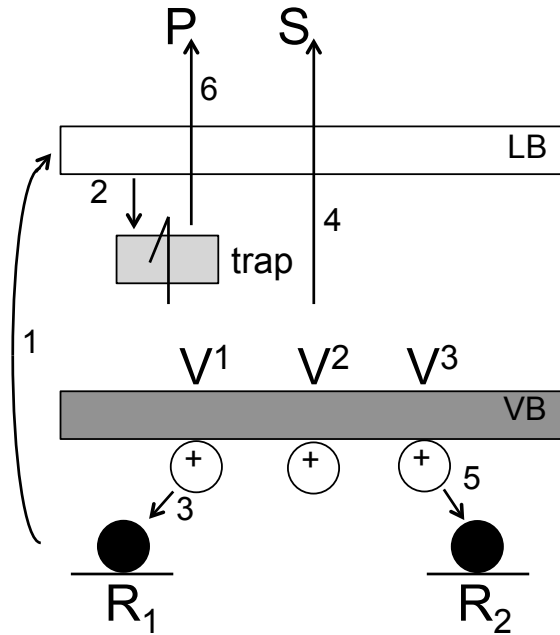


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des 3-Loch-Auger-Prozess

wird, entsteht das dritte Valenzloch V^3 (Schritt 5) und die resultierende Energie wird an das lokalisierte Elektron übertragen und es wird als Participator-Elektron (mit „P“ in Abb. 6.3 gekennzeichnet) emittiert (Schritt 6). Daraus resultiert ein kombinierter Spektator-Participator-Auger-Mechanismus ($O1s-V^1-V^2-S-V^3-P$). Die Bezeichnung S/P bedeutet, dass der Prozess V^1-V^2-S als normaler 2-Loch-Auger-Zerfall und V^3-P als Participator-Auger-Zerfall verstanden werden muss. Aus dem Modell und den Messungen können vier Hauptvoraussetzungen abgeleitet werden. Erstens ist es notwendig, dass lokalisierte Zustände in der Bandlücke vorhanden sind (Defekte). Zweitens muss die Lebensdauer des Zwischenzustandes (Elektron ist im lokalisierten Zustand gebunden) größer als die des normalen Auger-Zerfalls sein. Des Weiteren wird eine hohe Beweglichkeit und Delokalisierung der Valenzbandzustände für die Rekombination des zweiten Rumpfloches benötigt. Letzteres ist nur in kovalenten Bändern gegeben. Schlussendlich benötigt dieser Mechanismus eine hohe Dichte von Rumpflöchern, welche nur an der Resonanz vorhanden ist. Aufgrund des hohen Photonenflusses der Synchrotron-Strahlung entsteht ebenfalls eine hohe Dichte an Rumpflöchern. Alle Argumente machen klar, dass der 3-Loch-Auger-Prozess kein atomarer Prozess (wie der KLL-Auger-Zerfall), sondern ein Mehrteilchen-Zerfalls-Kanal an der Resonanz ist.

Die Haupteigenschaft des 3-Loch-Auger-Prozesses im Bezug auf die elektronische Struktur ist, dass die involvierten lokalisierten Zustände leer oder zumindest nur teilweise gefüllt sein müssen um das Primärelektron aufzunehmen. Des Weiteren muss es zur einer Coulomb-Interaktion kommen um das Elektron zu binden. Konsequenterweise ist somit

die Beobachtung des 3-Loch-Augers ein Tool um solche partiell gefüllten Defektzustände zu identifizieren. In den Oxiden werden letztere Sauerstoff basierten Zuständen zugeschrieben. Dabei können es verschiedene Arten von Defekten sein, von Sauerstoff-Fehlstellen bis zum Charge-Transfer-Zustand.

Im Ga_2O_3 im Speziellen wird diesem Zustand ein Charge-Transfer-Zustand zugeschrieben, indem ein Elektron aus dem O2p-Valenzband in einen leeren Metall-Zustand transferiert wird. Solche Prozesse werden normalerweise nur in Übergangsmetalloxiden, in welchen die Besetzung der 3d-Niveaus dadurch erhöht wird ($3d^{n+1}L$, $\text{O}2p^5=L$), beobachtet. In solchen Systemen wurde ebenfalls der 3-Loch-Auger beobachtet und ist genauso ausgeprägt wie beim Ga_2O_3 [216]. Bei Ga_2O_3 besteht das Problem, dass CT-Zustände nur für 3d-Übergangsmetalle bekannt sind und nicht für Oxide mit geschlossener Schale. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die $3d^{10}$ -Konfiguration nicht wirklich komplett ist, sondern eine Wechselwirkung zu den 4s- und 4p-Zuständen besitzt. Letzteres würde einer $3d^{10-x}(4s4p)^{+x}$ Konfiguration entsprechen. Dabei ist die Idee zu favorisieren, dass ein CT einen kompletten Ladungstransfer benötigt und nicht mit partiellen Ladungsaustausch wie in kovalenten Systemen Möglich ist. Das ist eine Folge der korrelierten Natur des CT-Mechanismus. Auf der anderen Seite ist ein reiner 4s4p-Ladungstransfer nicht ausgeschlossen. Obwohl für das 4s-Band eine fast parabolische Form angenommen wird, kommt es durch jegliche Beimischung von 4p-Zuständen zur Entstehung von flachen Bändern, welche Ursprung für Ladungslokalisierungen sein können. Diese flachen Bänder können für die drei nicht äquivalenten Sauerstoffatome unterschiedlich sein und mehrere CT-Levels erzeugen. Des Weiteren ist die Intensität der Absorption im Ga-XAS Spektrum (Abb. 5.45) relativ hoch. Aufgrund der Tatsache, dass die Intensität von der Anzahl der zur Verfügung stehenden Löcher abhängig ist und in Ga4s-Zuständen nur zwei vorhanden sind, würde eine geringere Intensität erwarten werden. Bei einer Wechselwirkung der Ga4p- mit den Ga4s-Zuständen hingegen steht eine größere Anzahl von Löchern zur Verfügung, was die höhere Intensität im XAS-Spektrum erklärt. Ein weiterer Grund den CT in die Ga4sp-Zustände zu favorisieren ist die Tatsache, dass die partielle Zustandsdichte der Ga basierten Leitungsbandzustände bereits an der Fermienergie beginnt, während die Sauerstoffzustände erst einige Elektronenvolt darüber beginnen. Die Erklärung dafür ist in der Coulomb Wechselwirkung U_{vh} zwischen dem O2p-Valenzloch und dem Elektron im Metallzustand. Diese Wechselwirkung bewirkt, dass die Ga-Zustände in ihrer Energie nach unten verschoben werden und in der Nähe der Fermi-Energie erscheinen. Mit anderen Worten geben die Ga-Zustände an der Fermi Energie einen direkten Hinweis für den CT-Prozess in Ga4sp-Zustände.

In HfO_2 als Übergangsmetalloxid ist es ebenfalls denkbar, dass solche CT-Zustände für den 3-Loch-Auger-Prozess verantwortlich sind. Wie in den XAS-Ergebnissen (Abb. 5.20) gezeigt ist im O1s-XAS-Spektrum die Hybridisierung zwischen Hf5d- und O2p-Zuständen sichtbar. Dadurch kann es auch zum CT von O2p-Zuständen in Hf5d-Zuständen kom-

men, was wiederum den gleichen Mechanismus wie im Ga_2O_3 zur Folge hätte. Die Herabsenkung der Hf-Leitungsbandzustände sollten demzufolge auch aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung in einem XAS-Spektrum zu sehen sein. Da das Leitungsband hauptsächlich aus Hf5d Niveaus besteht, wäre die Hf4p- und Hf5p-Kante geeignet dafür. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen.

Für Al_2O_3 kommen als lokalisierte Defektzustände aufgrund der amorphen Struktur der ALD Schichten eher die Sauerstoff-Fehlstellen in Betracht. Es existieren zwar auch noch Sauerstoff-Interstitials, diese haben aber aufgrund ihrer zweifach negativen Ladung keine leeren oder partiell leeren Plätze für die Primärelektronen bei resonanter Anregung. Wenn das Elektron in den Niveaus der Fehlstellen „gefangen“ wird, ist es ebenfalls über eine Coulomb-Energie gebunden und seine Lebensdauer stark erhöht. Es ist auch denkbar, dass es ebenso wie in Ga_2O_3 zu CT-Prozessen kommt, da Al im Periodensystem direkt über Ga steht und somit die gleiche elektronische Grundkonfiguration bis auf die zusätzlichen 3d-Niveaus im Ga besitzt.

In der Literatur gibt es noch weitere Modelle, welche ähnliche Effekte im Bezug auf die Abweichung vom normalen Auger Prozess in der Nähe der Resonanz beschreiben.

Post-Kollision-Interaktion (PCI) beschreibt die Wechselwirkung von hochenergetischen Auger-Elektronen mit niedrigenergetischen Elektronen. Im Falle der resonanten Photoemission übernimmt das emittierte Rumpfelektron die Rolle des niedrigenergetischen Elektrons. Die Wechselwirkung beider Elektronen verschiebt die Energie der Auger-Elektronen zu höheren kinetischen Energien an der Schwelle. Diese Energieverschiebung ist noch bis zu 100 eV oberhalb der der Schwelle zu beobachten, und es kommt zu einem weichen Übergang zum normalen Auger-Verhalten bei geringer kinetischer Energie. [217]

Ein anderes Modell diskutiert das Phänomen der Auger-resonanten-Raman-Streuung. Letzteres führt ebenfalls zu einer Abweichung von der konstanten kinetischen Energie des normalen Auger-Zerfalls. Die Energie wird dabei ebenfalls zu größeren kinetischen Energien verschoben. Unterhalb der Schwelle zeigt der resonante Raman-Auger eine lineare Dispersion mit der Anregungsenergie und wechselt an der Schwelle zu konstanter kinetischer Energie. [218]

Im Modell des 3-Loch-Auger-Prozesses ist die Größenordnung der Energieverschiebung der Auger-Elektronen konstant und hängt nur von der Anzahl der Löcher im Endzustand ab und sollte deshalb auch unabhängig von der Methode, welche zur Ionisation an der Schwelle verwendet wird, sein. Es ist ebenfalls wie in den beiden zuvor beschriebenen Modellen kein klarer Übergang zwischen dem 3-Loch- und dem normalen Auger zu erkennen.

6.3 Wachstumsmodelle

Nachfolgend werden für die beiden Systeme CoPc / SiO₂ und HfO₂ / SiO₂ mit Hilfe der Ergebnisse aus den unterschiedlichen Messmethoden Wachstumsmodelle diskutiert. Dabei wird vor allem auf die Orientierung von CoPc auf SiO₂ eingegangen und wie diese mit Hilfe der vorliegenden Methoden bestimmt werden kann. Für HfO₂ wird das Wachstum in den ersten ALD-Zyklen mit Hilfe der Ergebnisse diskutiert.

6.3.1 Orientierung von CoPc auf SiO₂

Im folgenden soll die Orientierung der CoPc-Moleküle in den im Rahmen der Arbeit verwendeten Proben unter Einbeziehung der SR-XPS-, XAS- und VASE-Ergebnisse diskutiert werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass das Substrat einen großen Einfluss auf die Orientierung der Phthalocyanine-Moleküle hat [219]. Auf einem Gold-Einkristall wird meist eine liegende Orientierung beobachtet, während auf Goldfolie eher eine stehende Orientierung mit einem Winkel von fast 90° beobachtet wird [219]. Die Orientierung hängt in erster Linie von der Wechselwirkung zwischen Substrat und Phthalocyanine-Molekül ab. Ist die Wechselwirkung zwischen dem π^* -System und dem Substrat stärker als die intermolekulare π - π -Wechselwirkung der Moleküle untereinander, kommt es dazu, dass die Moleküle sich liegend anordnen. Ist hingegen die Wechselwirkung zwischen den Molekülen größer als mit dem Substrat, werden sich die Moleküle bevorzugt stehend anordnen. Ebenso ist es möglich, dass die ersten Lagen liegend aufwachsen und sich die Moleküle der weiteren Schichten aufstellen. Treffen Moleküle nach der Adsorption der ersten Lagen auf eine Oberfläche, so interagieren sie mit unterschiedlichen Oberflächen. Auf atomar glatten Oberflächen finden die Moleküle ebenfalls eine auf dem selben Maßstab glatte Oberfläche vor. Somit werden sich die weiteren Moleküle ebenfalls liegend anordnen. Befindet sich jedoch die liegende Lage auf einem rauen Substrat, so finden die nachfolgenden Moleküle keine perfekt glatte Oberfläche wie im Fall von Einkristallen vor. Aufgrund der Rauigkeit des Substrates kann es dazu kommen, dass sich nach wenigen Lagen liegend adsorbierter Moleküle so viele Defekte anhäufen, dass bei weiterem Wachstum eine Stapelbildung bevorzugt wird und somit die Moleküle stehend adsorbieren. Auf schwach wechselwirkenden Substraten wird sich von Anfang an eine stehende Orientierung ausbilden, die auch bei dickeren Schichten beibehalten wird.

Zwischen den oben genannten unterschiedlichen Wechselwirkungen und der daraus resultierenden Orientierung kann sowohl mit SR-XPS, XAS und VASE unterschieden werden.

Durch das Messen der Rumpfniveaus, insbesondere des C1s-Niveaus mit unterschiedlichen Anregungsenergien kann bei dünnen Schichten ein erster Hinweis auf die Orientierung erhalten werden. Bei den beiden hier verwendeten Anregungsenergien ergibt sich eine mitt-

lere freie Weglänge von 0,7 nm bei 350 eV (kinetische Energie 70 eV) respektive 2 nm bei 1200 eV (kinetische Energie 920 eV). Die Berechnung dieser Werte erfolgte mit Hilfe des Modells von Seah & Dench [220], wobei ein Wert von $1,44 \text{ g/cm}^{-3}$ für die Dichte von CoPc angenommen wurde. Somit ergibt sich eine oberflächenempfindliche Messung bei 350 eV und eine Volumenempfindlichkeit für 1200 eV Anregungsenergie. Die Schichtdicke betrug etwa 2 nm. Der Durchmesser eines Phthalocyanin-Moleküls ist rund 1,3 nm. Wird eine liegende Orientierung der CoPc-Moleküle angenommen, müssten die Verhältnisse der einzelnen Kohlenstoff-Komponenten im C1s-Signal aufgrund der konstanten Detektionstiefe bei beiden Anregungsenergien stöchiometrisch sein (siehe Abb. 6.4(b)). In Tab. 5.2 sind die Verhältnisse, welche aus der Peak-Zerlegung mit drei Hauptkomponenten bestimmt wurden, gezeigt. Für das Verhältnis zwischen den Komponenten C1a (Kohlenstoff gebunden an Wasserstoff) und C1b (Kohlenstoff der zum Pyrrol- und Benzen-Ring gehören) mit ihren dazugehörigen Satelliten ergibt sich ein Wert von 2,1:1 und 1,9:1 für 350 eV respektive 1200 eV Anregungsenergie (siehe Abb. 5.2). Beide Werte sind damit sehr nah am stöchiometrischen Wert von 2:1. Aufgrund dieser Übereinstimmung kann noch keine Aussage über die Orientierung abgeleitet werden. Wird jedoch das Verhältnis zwischen den beiden oben genannten Komponenten und dem Pyrrol-Kohlenstoff betrachtet, kommt es zu großen Unterschieden. So beträgt das Verhältnis etwa 4,3:1 bei 350 eV und rund 2,9:1 bei 1200 eV Anregungsenergie. Aufgrund der Stöchiometrie würde ein Verhältnis von 3:1 erwartet werden. Durch den großen Unterschied in den Verhältnissen kann als erstes eine liegende Orientierung wie auf Gold-Einkristallen ausgeschlossen werden. Würde solch eine Orientierung vorliegen, würde unabhängig von der Anregungsenergie immer das stöchiometrische Verhältnis von 3:1 erreicht werden. Grund dafür ist, dass das Phthalocyanin-Molekül nur eine Höhe von wenigen Å besitzt und somit bei liegender Geometrie immer das gesamte Molekül gemessen werden würde (siehe Abb. 6.4(b)). Eine komplett zufällige Orientierung würde ebenfalls ein Verhältnis näher an dem stöchiometrischen ergeben als jenes, das aus den Messungen bei 350 eV Anregungsenergie berechnet wurde. Somit bleibt nur eine komplett stehende oder leicht verkippte Anordnung der CoPc-Moleküle übrig. Nur bei dieser Anordnung lassen sich die XPS-Ergebnisse erklären. Durch die geringe Informationstiefe bei 350 eV Anregungsenergie ergibt sich, dass die Intensität nicht vom kompletten, sondern nur von einem Teil des CoPc-Moleküls stammt (siehe Abb. 6.4(a)). Das das Verhältnis bei 1200 eV dem stöchiometrischen entspricht, hat seinen Hintergrund in dem oben genannten Unterschied der mittleren freien Weglänge. Diese liegt mit 2 nm im Bereich der Schichtdicke und es wird somit die komplette Schicht gemessen. Zusammenfassend kann aus den SR-XPS Daten gesagt werden, dass keine liegende und keine ungeordnete, zufällige Anordnung der einzelnen CoPc-Moleküle auf SiO_2 vorliegt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Zhang et al. an ZnPc [221] und Biswas et al. an CuPc [222] beobachtet.

Mit Hilfe von winkelabhängigen XAS-Messungen ist es ebenfalls möglich die Orientie-

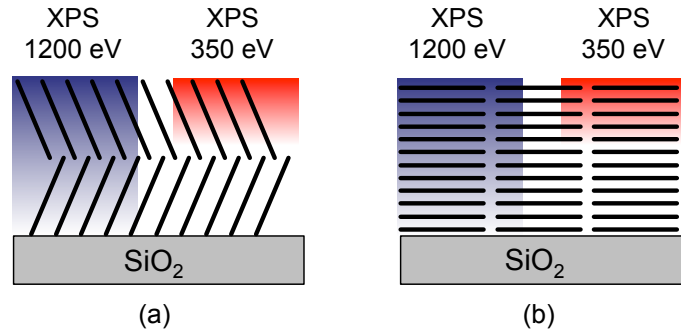


Abbildung 6.4: Informationsbereich bei XPS-Messungen mit unterschiedlicher Anregungsenergie bei verkippter (a) und liegender (b) Geometrie

nung der CoPc-Moleküle zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 5.6(a) und 5.6(b) für die C1s- respektive N1s-Kante gezeigt. In beiden Fällen ist ein deutlicher Linear-Dichroismus zu erkennen, welcher auf eine Vorzugsorientierung hindeutet. Für die Auswertung des Linear-Dichroismus wurden jeweils die Flächen unter den ersten beiden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge verwendet (Peaks A und B in Abb. 5.6(a), 5.6(b)). An der C1s-Kante ist das die Fläche zwischen 284,5 eV und 288 eV Anregungsenergie und an der N1s-Kante zwischen 398,5 eV und 401,5 eV. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang kann im Molekülorbitalbild als Dipol-Übergang aus einem s-artigen Anfangszustand in einen p-artigen Endzustand beschrieben werden. Die Intensität des Überganges ist durch die Oszillatorstärke, welche das Integral über den Absorptionsquerschnitt darstellt, gegeben. Bei Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit des Überganges kann angenommen werden, dass sich nicht die Form des Peaks, wohl aber seine Intensität ändert. Für Substrate mit höherer Symmetrie kann die Abhängigkeit der Intensität des Überganges folgendermaßen geschrieben werden

$$I_V = A(P(2\cos^2\Theta\cos^2\alpha + \sin^2\Theta\sin^2\alpha) + (1 - P)(\sin^2\alpha)) \quad (6.2)$$

mit A als Normierungsfaktor, P als Polarisationsgrad des Lichts und α als Kippwinkel der Moleküle (Winkel zwischen Molekülebene und Probenebene). Es ist leicht erkennbar, dass für eine perfekt liegende ($\alpha = 0$) bzw. stehende Orientierung ($\alpha = 90$) eine $\cos^2\Theta$ respektive $\sin^2\Theta$ Abhängigkeit ergibt. Die Polarisierung an einem Undulator-Strahlrohr kann etwa mit 1 angenommen werden. Werden die integrierten Intensitäten der C1s- und N1s-Übergänge mit Hilfe dieser Formel gefittet, lässt sich dadurch der mittlere Verkippfungswinkel der Moleküle bestimmen. Aufgrund der Detektionstiefe von etwa 3 nm stammt das Signal sowohl an der Kohlenstoff- als auch an der Stickstoff-Kante aus der kompletten Schicht. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Abb. 6.5 gezeigt. Es ergibt sich ein Winkel von $66 \pm 4^\circ$ an der C1s-Kante respektive $65,5 \pm 4^\circ$ an der N1s-Kante. Beide Winkel deuten auf eine stehende Orientierung, mit leichter Verkippfung der CoPc-Moleküle

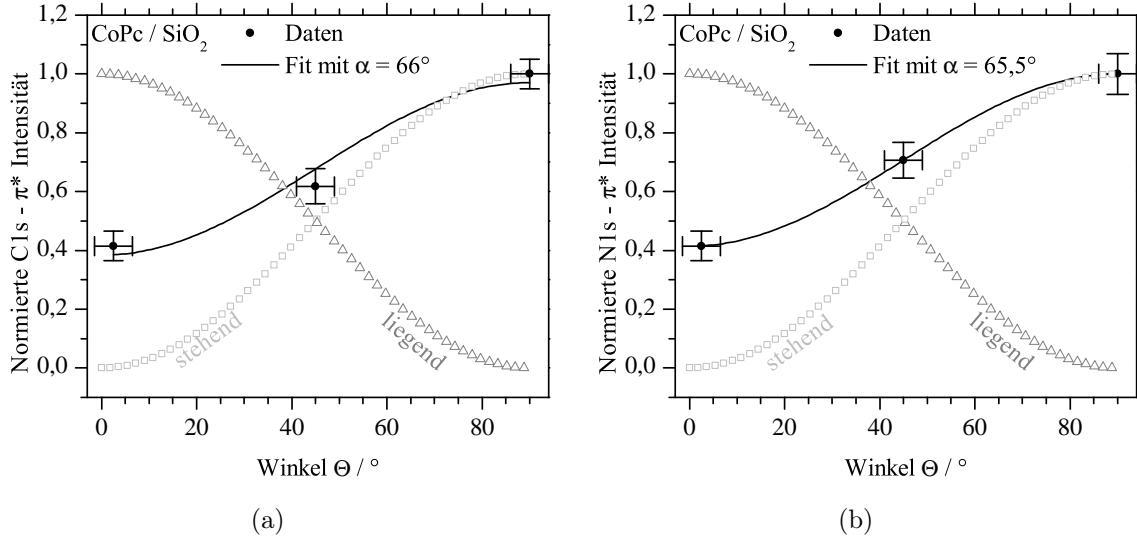


Abbildung 6.5: Winkelabhängigkeit der π^* -Resonanz-Intensität an der C1s- (a) und an der N1s-Kante (b). Die erwartete Winkelverteilung für perfekt stehende (hellgrau) und perfekt liegende (dunkelgrau) Moleküle ist ebenfalls angedeutet.

hin (siehe Abb. 6.7). Es sind ebenfalls die Winkelverteilung der Intensität für die beiden Extremfälle der liegenden und komplett stehenden (90°) Orientierung gezeigt. Die Ergebnisse sind damit in Übereinstimmung mit den oben diskutierten SR-XPS-Ergebnissen des C1s-Rumpfniveaus. Es kann also von einer stehenden Anordnung der Moleküle ausgegangen werden.

Diese Methode der Auswertung führt nicht für alle Winkel zu einem richtigen Ergebnis. Bei einem Winkel von $54,7^\circ$, dem sogenannten „goldenen Winkel“ ist die Intensität der Übergänge vom Winkel unabhängig und würde somit die gleiche Winkelabhängigkeit zeigen wie eine komplett ungeordnete Struktur.

Wie schon in Abschnitt 2.7 gezeigt, war es nur möglich die VASE-Daten mit Hilfe eines uniaxialen anisotropischen Modells zu fitten. Letzteres hat seine Ursache in der sehr planaren anisotropen Struktur der Moleküle. Um nun mit Hilfe der VASE den Kippwinkel der Moleküle zu bestimmen, wird die Eigenschaft ausgenutzt, dass das Q-Band in der Molekülebene polarisiert ist. Letzteres wurde von Toyota et al. [223] für H_2Pc mittels SAC-CI Methode gezeigt. Dabei ist der Peak bei niedriger Energie im Q-Band in x-Richtung polarisiert, dass heißt entlang der Achse, auf der die beiden Wasserstoff Atome liegen. Der höher energetische Peak des Q-Bandes ist hingegen in y-Richtung, also senkrecht zur Achse der beiden Wasserstoff Atome, polarisiert. Beiden gemeinsam ist jedoch die Polarisation in der x-y-Ebene des Phthalocyanin-Moleküls. Bei MPc hingegen ist das Q-Band aufgrund der höheren Symmetrie entartet, aber die Übergänge liegen immer noch in der Molekülebene. Wird davon ausgegangen, dass trotz des Kristallverbundes die Übergänge des Q-Bandes immer noch in der x-y-Ebene polarisiert sind, ist es möglich aufgrund der in-plane und out-of-plane Komponenten einen mittleren Kippwinkel der Moleküle

zu bestimmen. Dafür müssen noch einige Annahmen vorausgesetzt werden. Die beiden Übergänge im Q-Band haben jeweils die gleiche Stärke und ein Übergangsdipolmoment μ und liegen in der Molekülebene. Somit ergibt sich eine völlig isotrope Absorption in der Molekülebene. Es kann zwar eine willkürliche Anordnung der Moleküle in der Probenebene vorliegen, jedoch haben alle Moleküle den gleichen Kippwinkel α . Ausgangspunkt zur Bestimmung des Kippwinkels sind die Spektren des Extinktions-Koeffizienten und die Flächen unter dem Q-Band, welche in Abb. 6.6 gezeigt sind. Das Verhältnis der beiden

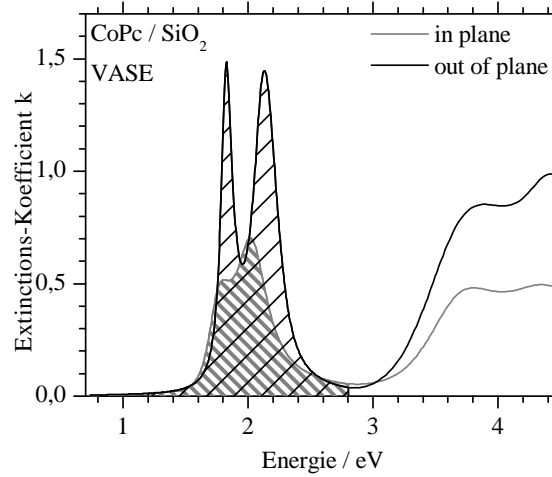


Abbildung 6.6: ip- und oop-Extinktions-Koeffizient aus den VASE-Messungen; die Flächen zur Berechnung des Kippwinkels sind jeweils schraffiert

erhaltenen Flächen kann ebenfalls durch den Kippwinkel ausgedrückt werden. Der Zusammenhang ergibt sich aus der Annahme, dass die Absorption proportional zu μ^2 ist. Zusätzlich wird durch die oben definierte Annahme einer zufälligen Anordnung der Moleküle in der Probenebene die Abhängigkeit vom Azemutalwinkel ϕ eliminiert. Es ergibt sich letztendlich folgender formaler Zusammenhang zwischen der Absorption und dem Kippwinkel der Moleküle [224]

$$\frac{A_{oop}}{A_{ip}} = \frac{2\sin^2\alpha}{\cos^2\alpha + 1} \quad (6.3)$$

Der Winkel α ergibt sich damit aus

$$\alpha = \arccos \sqrt{\frac{2 - A_{oop}/A_{ip}}{2 + A_{oop}/A_{ip}}} \quad (6.4)$$

Aus den Ellipsometriedaten ergibt sich für CoPc auf SiO₂ ein Wert von $70 \pm 3^\circ$ für den Kippwinkel α . Dieser ist somit in guter Übereinstimmung mit den Werten aus den XAS Messungen. Es ist in Gleichung 6.4 leicht zu erkennen, dass das Verhältnis der beiden Flächen nicht größer als zwei werden kann (entspricht $\alpha = 90^\circ$). Im vorliegenden Fall beträgt es 1,7. Ebenso kommt es zu großen Fehlern bei Winkeln nahe 0° und 90° . In

diesem Bereich ist die Funktion sehr steil und kleine Fehler in dem Verhältnis der Flächen führen zu großen Fehlern in der Bestimmung des Winkels. Aus diesem Grund muss bei diesen Winkeln mindesten von einem Fehler von 5° ausgegangen werden. Kommt es dennoch zu experimentellen Werten größer zwei, kann das mehrere Gründe haben. Ein Grund, wodurch es zu Fehlern kommen kann, ist, dass die Annahmen, dass die Moleküle ihre Absorptionscharakteristik nicht verändern, wenn sie sich im Kristall befinden, nicht vollständig gültig ist. Geschieht diese Veränderung in einem zu großem Maße, dann verliert das Modell seine Gültigkeit. Des Weiteren hängt der Fehler auch davon ab, welche Daten im Rahmen des uniaxialen anisotropischen Modells gekoppelt werden. So ist es von Vorteil, wenn die Dicke der Proben relativ unterschiedlich ist. Somit kann eine bessere Aussage über die optische Homogenität der Schicht getroffen werden. Die beiden gekoppelten Schichten hatten eine Dicke von jeweils 81,7 nm und 111,1 nm und somit einen Unterschied von fast 30%.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle drei oben diskutierten Ergebnisse auf eine stehende Orientierung der CoPc-Moleküle auf SiO_2 deuten. Aus den XAS-Daten ergab sich ein Winkel von etwa $66 \pm 4^\circ$, wohin gegen aus den Ellipsometrie-Daten ein Winkel von $70 \pm 3^\circ$ ermittelt wurde. Im Rahmen ihrer Fehler sind diese Werte in guter Übereinstimmung mit dem Winkel in der α -Modifikation von CoPc, welcher 65° beträgt [225]. Leider ist es nicht direkt möglich aus den XPS-Ergebnissen auf einen Winkel zu schließen, jedoch bestätigt sich die Annahme von nicht liegenden Molekülen. Ähnliche Ergebnisse von anderen Phthalocyaninen auf SiO_2 wurden ebenfalls beobachtet. Fronk et al. [226] zeigen mit Hilfe von VASE und MOKE-Spektroskopie, dass CuPc auf SiO_2 eine stehende Orientierung mit einem Winkel von etwa 85° zeigt. Bei Biswas et al. [131] ergaben Messungen mittels XAS ebenfalls eine stehende Orientierung von CuPc auf SiO_2 . Für ZnPc weisen Yamane et al. [134] eine stehende Orientierung mit einem Winkel von 70° nach. Es lässt sich somit sagen, dass die Phthalocyanine von Co, Cu und Zn, welche ähnliche optische Spektren aufweisen, alle eine eher stehende Orientierung mit einem Winkel von ca. 70° aufweisen.

Wie lässt sich nun diese stehende Anordnung der CoPc-Moleküle erklären? Es ist allgemein bekannt, dass gereinigte und geheizte Oxide wie z.B. SiO_2 eine OH-Terminierung auf ihrer Oberfläche besitzen. Ebenso wurden auch restliche Kohlenwasserstoffkontaminationen im sub-Monolagenbereich gefunden. Aus diesen Grund wird nur eine schwache van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen und dem Substrat erwartet und die Moleküle nehmen vorwiegend eine stehende Orientierung ein, wie es auf SiO_2 und ITO beobachtet wurde [227]. Es gibt Möglichkeiten dieses Problem zu umgehen. Zum einen ist es möglich an den Benzolringen im Phthalocyanin z.B. Wasserstoff durch Fluor zu substituieren und somit die Wechselwirkung mit dem Substrat zu erhöhen [131]. Die zweite Möglichkeit besteht darin, das Substrat mittels Sputtern zu reinigen. Das Sputtern entfernt dabei nicht nur die restlichen Kohlenwasserstoffe, sondern zusätzlich auch die OH-

Gruppen und führt zu Veränderungen der Morphologie der Oberfläche. Diese Substrate interagieren augenscheinlich stärker mit Pc-Molekülen, wodurch die Tendenz zur Bildung von liegenden Lagen zu Beginn des Wachstums erhöht wird [131]. Schlussendlich lässt sich sagen, dass die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit der Literatur sind. In Abb. 6.7 sind zwei aus den oben diskutierten Ergebnissen erstellte Modelle für die Anordnung der CoPc-Moleküle gezeigt. In der Literatur wird meist eine Fischgräten ähnliche Struktur für Phthalocyanine angenommen und somit ist das Modell in Abb. 6.7(a) zu bevorzugen. Das Modell in Abb. 6.7(b) sieht die Anordnung der einzelnen Lagen von CoPc nicht alternierend wie in der Fischgräten-Struktur, sondern immer in der gleichen Richtung, vor. Beide Modelle lassen sich mit den verwendeten Methoden nicht unterscheiden.

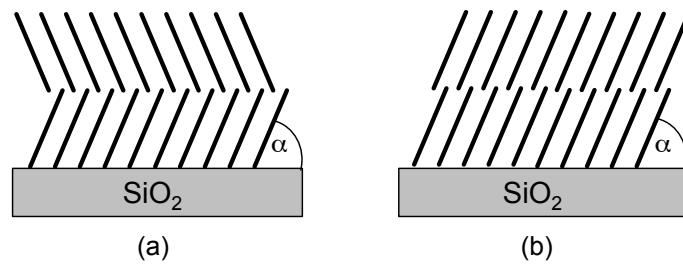


Abbildung 6.7: Anordnung der CoPc-Moleküle aufgrund des ermittelten Winkels α , (a) klassische Annahme für planare α -Pc, (b) vorgeschlagene Struktur für α -CuPc aufgrund von XRD-Messungen [228]

6.3.2 ALD-Wachstum vom HfO_2 auf SiO_2 in den ersten Zyklen

Eine detaillierte Betrachtung des Wachstums von HfO_2 kann mit Hilfe der Zyklus-für-Zyklus-SRXPS-Daten bei 150 eV und 640 eV durchgeführt werden. Der allgemeine Ansatz zur Bestimmung der Schichtdicke eines adsorbierten Materials auf einem Substrat erfolgt über die Abschwächung der Intensität des Substratsignals. Als Substrat dient im vorliegenden Fall SiO_2/Si , womit die Abschwächung des $\text{Si}2p$ Signals durch Gleichung 6.5 gegeben ist,

$$I^{Si} = (1 - f) \cdot I_0^{Si} + f \cdot I_0^{Si} \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \Theta}\right) \quad (6.5)$$

unter der Bedingung des Wachstums von Inseln mit einer konstanten Höhe d , welche einen Teil f der Oberfläche bedecken, während der Teil $(1 - f)$ der Oberfläche nicht mit HfO_2 bedeckt ist. Das $\text{Si}2p$ -Signal wird in diesem Bereich $(1 - f)$ nicht abgeschwächt. Die Parameter λ und Θ bezeichnen die mittlere freie Weglänge der Elektronen im entsprechenden Material, welche energieabhängig ist, und den Winkel unter dem die Elektronen detektiert werden. Dieser Winkel betrug dabei immer 45° . Die Intensität des $\text{Hf}4f$ -Signals kann unter

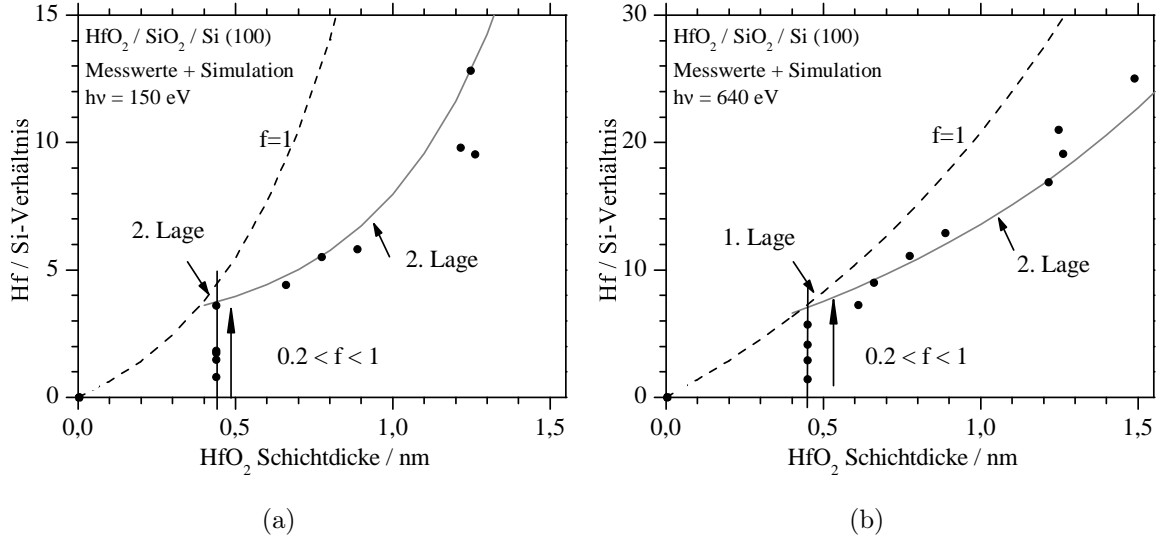


Abbildung 6.8: Hf4f/Si2p-Verhältnis bei (a) 150 eV und (b) 640 eV Anregungsenergie und entsprechende Simulationen nach Gleichungen 6.5 - 6.7. Die schwarzen Punkte entsprechen den Messwerten (der Pfeil zeigt die Zunahme von f in den ersten Zyklen). Die vertikale Linie markiert die im Rahmen der Simulation ermittelte Höhe der Inseln von 0,45 nm. Das homogene Wachstum der 1. Lage mit $f = 1$ ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet, während die graue Linie das homogene Wachstum mit $f=1$ ab der 2. Lage zeigt.

diesen Annahmen in gleicher Weise definiert werden.

$$I^{Hf} = f \cdot I_0^{Hf} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \Theta}\right) \right) \quad (6.6)$$

Das Verhältnis der beiden Intensitäten ist gegeben durch Gleichung 6.7.

$$R = \frac{I^{Hf}}{I^{Si}} = \frac{f \cdot I_0^{Hf} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \Theta}\right) \right)}{(1 - f) \cdot I_0^{Si} + f \cdot I_0^{Si} \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \Theta}\right)} \quad (6.7)$$

Diese Art der Auswertung ist sehr abhängig von der Wahl der entsprechenden Parameter λ und I_0^x . Zur Bestimmung dieser Parameter wurden die Ergebnisse zahlreicher Messungen verwendet, in welchen die lineare Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Zyklenanzahl eine genaue Kalibrierung erlaubt. Durch die Berechnung des Verhältnisses R aus den experimentellen Daten und einem Vergleich mit der Simulation für diskrete Werte von f zwischen 0 und 1, wobei 0 keine Bedeckung und 1 eine komplette Bedeckung mit HfO₂ bedeutet, als Funktion der Höhe der HfO₂-Inseln kann der Anteil f der Oberfläche, welche mit HfO₂ belegt ist, bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Abb. 6.8(a) und Abb. 6.8(b) für eine Anregungsenergie von 150 eV respektive 640 eV zusammen mit den experimentellen Daten (schwarzen Punkte) gezeigt, wobei für die erste Lage nur die Simulation mit $f=1$ gezeigt ist. Für kleinere Werte von f ergeben sich jeweils exponentielle Kurven zwischen der x-Achse und der Kurve mit $f=1$. Für die Simulation wurde

für λ ein Wert von 0,4 bei 150 eV und 1,2 bei 640 eV Anregungsenergie verwendet. Die absoluten Werte für R bei beiden Anregungsenergien sind aufgrund der energieabhängigkeit von λ unterschiedlich. Zur Bestimmung von I_0^{Si} und I_0^{Hf} wurde jeweils die Intensität des Si2p (Si^{+0}) respektive Hf4f-Spektrums vor dem Abscheiden von HfO_2 mittels ALD und nach der Hf4f-Sättigung verwendet. Damit ergeben sich $I_0^{Hf}/I_0^{Si} = 10$ für 640 eV und $I_0^{Hf}/I_0^{Si} = 2,1$ für 150 eV Anregungsenergie. Mit Hilfe der Verhältnisse lässt sich I_0^{Si} und I_0^{Hf} in der Gleichung 6.7 ersetzen und somit nur noch von f und d abhängig darstellen. Mit nur einer Anregungsenergie wäre es aufgrund der unendlichen Anzahl an Bedeckungsgrad-Inselhöhe-Kombinationen, welche einem gemessenen Verhältnis entsprechen könnten, nicht möglich eine eindeutige Lösung zu erhalten. Nur durch den Vergleich bei unterschiedlichen Anregungsenergien ist es möglich die Multiplizität des Problems zu reduzieren und somit eine mittlere Höhe der Inseln und die Bedeckung nach jedem ALD-Zyklus zu ermitteln. Der Versuch die experimentellen Daten mittels dem Modell für unterschiedliche Höhen der Inseln zu simulieren, ergab eine gute Übereinstimmung für beide Anregungsenergien bei einer Inselhöhe zwischen 0,4 nm und 0,5 nm. Dieser Wert entspricht in etwa dem zweifachen der Hf-O-Bindungslänge [229, 230]. Vor diesem Hintergrund sind für die erste Lage die Punkte alle bei der gleichen Inselhöhe von 0,45 nm in Abb. 6.8 eingezeichnet. Dadurch ist es jetzt möglich den Bedeckungsgrad nach jedem Zyklus zu ermitteln. Letzteres wird unterstehend diskutiert. Im Fall von 150 eV und einer Höhe von 0,45 nm ergibt sich eine Bedeckung von $f = 1$, und damit einer kompletten Lage HfO_2 , nach dem fünften Zyklus, während es bei 640 eV nach dem vierten Zyklus erreicht wurde. Bei einer angenommenen Insel-Höhe von 1,2 nm hingegen wird eine Bedeckung $f = 1$ bei 150 eV erst nach mehr als 12 Zyklen erreicht. Bei 640 eV hingegen geschieht dies nach nur neun Zyklen. Noch höhere Inseln ergeben ein noch schlechteres Ergebnis, während Inseln niedriger als 0,4 nm durchaus möglich sein können.

Aus den oben genannten Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass ein Inselwachstum in der ersten Lage vorliegt, mit einer Höhe der Inseln von $0,45 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$. Die Höhenverteilung ist einheitlich, weil höhere Inseln aufgrund der Simulation ausgeschlossen werden können. Die ermittelte Höhe der Inseln spiegelt die Länge einer O-Hf-O-Einheit wieder, welche den kleinsten möglichen HfO_2 -Cluster und den kleinsten ALD-Baustein darstellt. Mit Hilfe der Modellierung ist es ebenfalls möglich die laterale Ausdehnung der Inseln abzuschätzen. Der limitierende Faktor dabei ist die Größe des TDMAHf-Moleküls. Durch die Möglichkeit mit der oben beschriebenen Methode f nach jeden Zyklus zu bestimmen, ergibt sich, bei einer Inselhöhe von 0,45 nm, ein Wert von $f = 0,4$ nach dem ersten Zyklus, was bedeutet, dass 40% der Oberfläche mit HfO_2 -Inseln bedeckt ist. Dieser Wert bestimmt den dichtesten Hf-Hf-Abstand in einer kompletten Lage von adsorbierten TDMAHf-Molekülen. Bei einem angenommenen van-der-Waals-Radius von 0,5 nm für das TDMAHf-Molekül ergibt sich für den Hf-Hf Abstand ein Wert von 1 nm. Nach der Oxidation des TDMAHf-Moleküls ergibt sich aufgrund der Länge der O-Hf-O-Bindung von etwa

0,4 nm bis 0,5 nm ein Abstand von 0,6 nm zwischen den O-Hf-O-Clustern. Dieser Abstand ist gleichbedeutend mit einem Wert für die Bedeckung der Oberfläche von $f = 0,4$, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Hf4f- und Si2f-Rumpfniveaus ist. Es kann daraus geschlossen werden, dass der limitierende Faktor für den Bedeckungsgrad, und damit auch indirekt für die Wachstumsrate, die van-der-Waals Ausdehnung des Prekursor Moleküls ist, welche den Abstand zwischen den Hafnium-Atomen in den ersten Zyklen festlegt. Die anschließende Oxidation führt somit zu separaten HfO₂-Inseln mit dem selben Hf-Hf-Abstand. Durch die Wahl eines Prekursor mit kleinerem van-der-Waals-Radius könnte es möglich sein, eine Bedeckung größer als $f = 0,4$ nach dem ersten Zyklus zu erreichen.

Nachfolgend soll das Wachstum nach der ersten Lage betrachtet werden. Die Modellierung des Wachstums mit $f = 1$ ab der zweiten Lage ist in Abb. 6.8(a) und 6.8(b) durch die graue Linie gekennzeichnet. Es ist zu erkennen, dass die Daten aus den SRXPS-Messungen mit diesem einfachen Modell gut beschrieben werden können. Dieses Ergebnis ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den AFM Daten von Kolanek et al. [104], welche ein zweidimensionales Wachstum in der zweiten Lage zeigen. Für die Vervollständigung der zweiten Monolage sind wiederum vier Zyklen notwendig. Da das Modell nur für die ersten Lagen anwendbar ist, kommt es zu Abweichungen bei großen Schichtdicken, auch aufgrund des exponentiellen Abfalls der Intensität des Substrates. Das erscheint vielleicht als Nachteil, aber andererseits erlaubt es eben gerade die Untersuchung des Anfangswachstums in den ersten ALD-Zyklen.

Die im Rahmen des Modells erhaltenen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den EELS-Ergebnissen im Abschnitt 5.2.1.6 und den AFM-Ergebnissen von Kolanek et al. [104, 231, 232], welche ebenfalls zeigen, dass für die Bildung der ersten Monolage HfO₂ etwa vier Zyklen benötigt werden. Somit kann sowohl die Verlustspektroskopie als auch SRXPS bei verschiedenen Anregungsenergien zur Bestimmung des Wachstums von HfO₂ mittels ALD verwendet werden.

Zusammenfassung

Die elektronischen Eigenschaften (pDOS, JDOS), im speziellen die Größe der Bandlücke / HOMO-LUMO-Lücke und der Einfluss der verwendeten Messmethode auf die Größe der Lücke wurden untersucht.

Es wurde gezeigt, dass sich für die Bandlücken / HOMO-LUMO-Lücken je nach verwendeter Charakterisierungsmethode unterschiedliche Werte ergeben (siehe Tabelle 6.1 und 6.2). Das liegt vor allem an den den Methoden zugrunde liegenden Mechanismen. So ergibt sich z.B. ein starker Unterschied in der Lage des LUMO bei C_{60} in den Messungen aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Rumpfloch und dem Elektron im Leitungsband. Zusätzlich zeigt sich bei den organischen Materialien generell die kleinste Bandlücke bei der Bestimmung mit optischen Methoden (UV/VIS, Ellipsometrie). Das liegt daran, dass bei organischen Systemen bei Raumtemperatur meist die erste mögliche Anregung, diejenige von Exzitonen ist. Bei den Oxiden sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Methoden nicht so stark ausgeprägt wie bei den organischen Proben. Ein weiterer Punkt, der für die Bestimmung der Bandlücke wichtig ist, ist das elektronische Modell, welches für die weitere Betrachtung zugrunde gelegt wird. So bietet sich bei organischen Proben die Molekülorbitaltheorie und bei Oxiden die Bandstruktur an. Es zeigte sich aber, dass z.B. für C_{60} ebenfalls die Bandstruktur aufgrund der geringen Dispersion der Bänder eine gute Alternative zur Molekülorbitaltheorie darstellt.

Der Einfluss von Defekten wurden ebenfalls betrachtet. Diese sind vor allem in den RIXS-Messungen deutlich zu erkennen. Aber auch in den EELS-Messungen an HfO_2 und Al_2O_3 wurden solche Defekte sichtbar. Bei Al_2O_3 zeigte sich in den EELS-Messungen bei 6,1 eV ein Verlust, welcher Sauerstofffehlstellen zugeordnet wird. Dieser Verlust stimmte (bis auf 0,1 eV) in der Energie mit der Größe der Bandlücke (6,0 eV) aus der Kombination von XPS- und XAS-Messungen überein. Bei HfO_2 wurde der Einfluss einer Dipolschicht an der Grenzfläche HfO_2/SiO_2 auf die Ergebnisse der EELS-Messungen aufgezeigt. Es gibt verschiedenste Erklärungsansätze [68, 200, 201, 202], aber allen gemeinsam ist die Existenz eines Dipols mit einer Stärke von 0,3 eV bis 0,38 eV.

Zusätzlich zum normalen Auger wurde ein neuartiger Auger-Mechanismus (3-Loch-Auger) in den Oxiden an der O1s-Kante gefunden. Dieser basiert auf dem Vorhandensein von lokalisierten Defekten (CT-Zustände) in der Bandlücke, in welchen das Primärelektron lokalisiert wird und somit eine größere Lebensdauer besitzt als im Leitungsband. Durch das Auftreten einer ausgeprägten Fano-Resonanz in den CIS-Spektren an der O1s-

Kante konnte auf das Vorhandensein von $O2p^5$ -Zuständen geschlossen werden. Letztere haben ihre Ursache womöglich in an Sauerstoffatomen gebundenen Löchern (kleine Loch-Polaronen).

Mit Hilfe der Zyklus-für-Zyklus-Messungen konnte ein Wachstumsmodell für die ersten ALD-Zyklen von HfO_2 auf SiO_2 entwickelt werden. Dabei wurden sowohl SR-XPS- als auch EELS-Daten verwendet. Beide Messmethoden ergaben, dass etwa vier Zyklen für eine komplette Schicht HfO_2 benötigt werden. Dieses Ergebnis ließ sich auch mit Hilfe von AFM-Daten bestätigen [103, 104, 232].

Durch die Kombination von SR-XPS, XAS und VASE konnte für CoPc auf SiO_2 gezeigt werden, dass selbiges beim Sublimieren im Vakuum nicht liegend, sondern unter einem Winkel von etwa 66° aufwächst. Somit ist es möglich, neben den elektronischen Eigenschaften des Materials, durch die Kombination der drei zuvor genannten Methoden auch eine Information über dessen Struktur zu erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] R. C. Haddon, L. E. Brus, and K. Raghavachari, "Electronic-structure and bonding in isoahedral C_{60} ," *Chem Phys Lett*, vol. 125, pp. 459–464, Jan 1986.
- [2] J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Troullier, R. E. Haufler, and R. E. Smalley, "Electronic-structure of solid C_{60} - experiment and theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, pp. 1741–1744, Jan 1991.
- [3] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Phys. Rev. B*, vol. 12, pp. 3060–3083, Oct 1975.
- [4] P. Phariseau and W. Temmerman, *The electronic structure of complex systems*. NATO ASI series: Physics, Plenum Press, 1984.
- [5] S. Saito and A. Oshiyama, "Cohesive mechanism and energy bands of solid C_{60} ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, pp. 2637–2640, May 1991.
- [6] W. Y. Ching, M. Z. Huang, Y. N. Xu, W. G. Harter, and F. T. Chan, "1st-principle calculation of optical-properties of C_{60} in the fcc lattice," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, pp. 2045–2048, Jan 1991.
- [7] J. P. Perdew and M. Levy, "Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, pp. 1884–1887, Nov 1983.
- [8] C. B. Samantaray, H. Sim, and H. Hwang, "First-principles study of electronic structure and electron energy-loss-spectroscopy (EELS) of transition-metal aluminates as high-k gate dielectrics," *Applied Surface Science*, vol. 242, no. 1-2, pp. 121–128, 2005.
- [9] W. E. Pickett, "Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, pp. 433–512, Apr 1989.
- [10] A. Walsh, J. L. F. D. Silva, S. H. Wei, C. Koerber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange, and R. G. Egdell, "Nature of the band gap of In_2O_3 revealed by first-principles calculations and x-ray spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 167402, Jan 2008.
- [11] H. T. Jiang, R. Orlando, M. A. Blanco, and R. Pandey, "First-principles study of the electronic structure of PbF_2 in the cubic, orthorhombic, and hexagonal phases," *J Phys-Condens Mat*, vol. 16, pp. 3081–3088, Jan 2004.
- [12] L. Hedin, "New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem," *Phys. Rev.*, vol. 139, pp. A796–A823, August 1965.

- [13] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, “Quasiparticle band-structure calculations for C, Si, Ge, GaAs, and SiC using Gaussian-orbital basis sets,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 17791–17805, Dec 1993.
- [14] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, “Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 5390–5413, Oct 1986.
- [15] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley, and S. G. Louie, “Quasiparticle band structure of AlN and GaN,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 11810–11816, Oct 1993.
- [16] M. Palummo, L. Reining, R. W. Godby, C. M. Bertoni, and N. Börnsen, “Electronic Structure of Cubic GaN with Self-Energy Corrections,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 26, no. 8, p. 607, 1994.
- [17] J. Muscat, A. Wander, and N. M. Harrison, “On the prediction of band gaps from hybrid functional theory,” *Chem Phys Lett*, vol. 342, pp. 397–401, Jan 2001.
- [18] H. Jiang, R. I. Gomez-Abal, P. Rinke, and M. Scheffler, “Electronic band structure of zirconia and hafnia polymorphs from the GW perspective,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 085119, Feb 2010.
- [19] E. Bersch, S. Rangan, R. A. Bartynski, E. Garfunkel, and E. Vescovo, “Band offsets of ultrathin high- κ oxide films with Si,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 085114, Aug 2008.
- [20] S. Toyoda, J. Okabayashi, M. Komatsu, M. Oshima, D. Lee, S. Sun, Y. Sun, P. A. Pianetta, D. Kukuruznyak, and T. Chikyow, “Effects of Al doping and annealing on chemical states and band diagram of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ gate stacks studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopy,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 28, no. 1, pp. 16–19, 2010.
- [21] M. Stoeger-Pollach, “Optical properties and bandgaps from low loss EELS: Pitfalls and solutions,” *Micron*, vol. 39, no. 8, pp. 1092–1110, 2008.
- [22] C. C. Leznoff, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol. 1-4. New York: VCH, 1989-1996.
- [23] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, “Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting beta- Ga_2O_3 single crystals,” *Applied Physics Letters*, vol. 70, pp. 3561–3563, Jan 1997.
- [24] P. Ballirano, R. Caminiti, C. Ercolani, A. Maras, and M. A. Orru, “X-ray powder diffraction structure reinvestigation of the alpha and beta forms of cobalt phthalocyanine and kinetics of the alpha \rightarrow beta phase transition,” *J Am Chem Soc*, vol. 120, pp. 12798–12807, Jan 1998.
- [25] V. E. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, 4 1996.
- [26] J. Fierro, ed., *Metal Oxides: Chemistry and Applications (Chemical Industries)*. Boca Raton, Fl: CRC Press, 8 2005.

- [27] C. G. Granqvist and A. Hultaker, “Transparent and conducting ITO films: new developments and applications,” *Thin Solid Films*, vol. 411, pp. 1–5, Jan 2002.
- [28] J. Robertson, “High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 69, pp. 327–396, Jan 2006.
- [29] E. Dörre and H. Hübner, *Alumina: Processing, Properties, and Applications (Materials Research and Engineering)*. Springer, 1 ed., 11 1984.
- [30] A. T. Bell, “The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis,” *Science*, vol. 299, pp. 1688–1691, Mar 2003.
- [31] T. V. Perevalov, O. E. Tereshenko, V. A. Gritsenko, V. A. Pustovarov, A. P. Yelisseyev, C. Park, J. H. Han, and C. Lee, “Oxygen deficiency defects in amorphous Al_2O_3 ,” *J Appl Phys*, vol. 108, p. 013501, Jan 2010.
- [32] J. H. Jang, H.-S. Jung, J. H. Kim, S. Y. Lee, C. S. Hwang, and M. Kim, “Investigation of oxygen-related defects and the electrical properties of atomic layer deposited HfO_2 films using electron energy-loss spectroscopy,” *Journal Of Applied Physics*, vol. 109, no. 2, p. 023718, 2011.
- [33] N. Barrett, O. Renault, J. F. Damlencourt, and F. Martin, “Thermal stability of the $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ interface for sub-0.1 μm complementary metal-oxide-semiconductor gate oxide stacks: A valence band and quantitative core-level study by soft x-ray photoelectron spectroscopy,” *Journal Of Applied Physics*, vol. 96, no. 11, pp. 6362–6369, 2004.
- [34] C. Janowitz, V. Scherer, M. Mohamed, A. Krapf, H. Dwelk, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, R. Fornari, M. Michling, D. Schmeisser, J. Weber, J. Varley, and C. Walle, “Experimental electronic structure of In_2O_3 and Ga_2O_3 ,” *New Journal of Physics*, vol. 13, p. 085014, Aug 2011.
- [35] M. Mohamed, C. Janowitz, I. Unger, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, R. Fornari, J. R. Weber, J. B. Varley, and C. G. V. de Walle, “The electronic structure of beta- Ga_2O_3 ,” *Appl Phys Lett*, vol. 97, p. 211903, Jan 2010.
- [36] O. Fuchs, L. Weinhardt, M. Blum, M. Weigand, E. Umbach, M. Baer, C. Heske, J. Denlinger, Y. D. Chuang, W. McKinney, Z. Hussain, E. Gullikson, M. Jones, P. Batson, B. Nelles, and R. Follath, “High-resolution, high-transmission soft x-ray spectrometer for the study of biological samples,” *Rev Sci Instrum*, vol. 80, p. 063103, Jan 2009.
- [37] M. Allan, “Study of triplet-states and short-lived negative-ions by means of electron-impact spectroscopy,” *J. Electron Spectroscopy*, vol. 48, no. 3-4, pp. 219–351, 1989.
- [38] D. Mills, “Scattering of low-energy electrons by electric-field fluctuations near crystal-surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 48, no. 1, pp. 59–79, 1975.
- [39] D. Pines, P. Nozieres, *The Theory of Quantum Liquids Vol. I*. Benjamin Inc. New York, 1966.

- [40] A. Scholl, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, “Energy calibration and intensity normalization in high-resolution NEXAFS spectroscopy,” *J Electron Spectrosc*, vol. 129, pp. 1–8, Jan 2003.
- [41] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy (Springer Series in Surface Sciences)*. Berlin, Heidelberg: Springer, corrected ed., 12 2003.
- [42] U. Fano, “Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts,” *Phys Rev*, vol. 124, pp. 1866–1878, Jan 1961.
- [43] H. A. Kramers and W. Heisenberg, “Über die Streuung von Strahlung durch Atome,” *Z Phys*, vol. 31, pp. 681–708, Jan 1925.
- [44] V. Weisskopf and E. Wigner, “Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie,” *Z Phys*, vol. 63, pp. 54–73, Jan 1930.
- [45] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Wiley, 1 ed., 3 2007.
- [46] J. Robertson, “Amorphous carbon,” *Advances in Physics*, vol. 35, no. 4, pp. 317–374, 1986.
- [47] Y. Hayashi, I. Yamada, S. Takagi, A. Takasu, T. Soga, and T. Jimbo, “Influence of Structure and C₆₀ Composition on Properties of Blends and Bilayers of Organic Donor-Acceptor Polymer/C₆₀ Photovoltaic Devices,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 3, pp. 1296–1300, 2005.
- [48] M. Trometer, R. Even, J. Simon, A. Dubon, J. Y. Laval, J. P. Germain, C. Maleysson, A. Pauly, and H. Robert, “Lutetium bisphthalocyanine thin-films for gas-detection,” *Sensor Actuat B-Chem*, vol. 8, pp. 129–135, Jan 1992.
- [49] A. Nanda and K. Kishore, “Catalytic oxidative polymerization of vinyl monomers using cobalt phthalocyanine complex and an exploratory investigation on the polymerization of vinyl acetate,” *Macromolecules*, vol. 34, pp. 1558–1563, Jan 2001.
- [50] A. R. Harutyunyan, A. A. Kuznetsov, O. A. Kuznetsov, and O. L. Kaliya, “Metal-organic magnetic materials based on cobalt phthalocyanine and possibilities of their application in medicine,” *J Magn Magn Mater*, vol. 194, pp. 16–21, Jan 1999.
- [51] M. S. Liao and S. Scheiner, “Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, metal = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg,” *J Chem Phys*, vol. 114, pp. 9780–9791, Jan 2001.
- [52] E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, P. Seymour, and C. C. Leznoff, “Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines,” *J Phys Chem-Us*, vol. 89, pp. 5698–5705, Jan 1985.
- [53] M. Wojdyla, M. Rebarz, W. Bala, B. Derkowska, and Z. Lukasiak, “Optical properties of vacuum sublimed cobalt phthalocyanine (CoPc) thin layers,” *Mol Cryst Liq Cryst*, vol. 485, pp. 974–989, Jan 2008.
- [54] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C₆₀ - buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, Jan 1985.

- [55] S. H. Park, J. G. Jeong, H.-J. Kim, S.-H. Park, M.-H. Cho, S. W. Cho, Y. Yi, M. Y. Heo, and H. Sohn, "The electronic structure of $C_{60}/ZnPc$ interface for organic photovoltaic device with blended layer architecture," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 013302, Jan 2010.
- [56] H. Hermann, K. Zagorodniy, A. Touzik, M. Taut, and G. Seifert, "Computer simulation of fullerene-based ultra-low k dielectrics," *Microelectron Eng*, vol. 82, pp. 387–392, Jan 2005.
- [57] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palastra, A. F. Hebard, and R. M. Fleming, "C-60 thin-film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 67, pp. 121–123, Jan 1995.
- [58] R. Bakry, R. M. Vallant, M. Najam-Ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C. W. Huck, and G. K. Bonn, "Medicinal applications of fullerenes," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 2, no. 4, p. 639, 2007.
- [59] S. Satpathy, "Electronic-structure of the truncated-isoahedral C_{60} cluster," *Chem Phys Lett*, vol. 130, pp. 545–550, Jan 1986.
- [60] W. Y. Ching, M. Z. Huang, Y. N. Xu, W. G. Harter, and F. T. Chan, "1st-Principles Calculation of Optical-Properties of C_{60} in the FCC Lattice," *Physical Review Letters*, vol. 67, no. 15, pp. 2045–2048, 1991.
- [61] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. San Diego, Boston New, York London, Sydney Tokyo, Toronto: Academic Press Inc, 1996.
- [62] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, "Fullerenes and fullerene-derived solids as electronic materials," *Annu Rev Mater Sci*, vol. 25, pp. 487–523, Jan 1995.
- [63] O. Taurian, M. Springborg, and N. Christensen, "Self-consistent electronic structures of MgO and SrO," *Solid State Communications*, vol. 55, no. 4, pp. 351 – 355, 1985.
- [64] NIST <http://www.nist.gov/pml/data/dftdata/index.cfm>, 28. Oktober 2012.
- [65] G. M. Rignanese, X. Gonze, G. Jun, K. J. Cho, and A. Pasquarello, "First-principles investigation of high-kappa dielectrics: Comparison between the silicates and oxides of hafnium and zirconium," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 184301, Jan 2004.
- [66] X. Zhao and D. Vanderbilt, "First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 233106, Jan 2002.
- [67] G. H. Chen, Z. F. Hou, X. G. Gong, and Q. Li, "Effects of y doping on the structural stability and defect properties of cubic HfO_2 ," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 7, p. 074101, 2008.
- [68] J. Wang, H. P. Li, and R. Stevens, "Hafnia and hafnia-toughened ceramics," *Journal of Materials Science*, vol. 27, pp. 5397–5430, 1992. 10.1007/BF00541601.

- [69] J. Adam and M. D. Rogers, “The crystal structure of ZrO_2 and HfO_2 ,” *Acta Crystallographica*, vol. 12, p. 951, Nov 1959.
- [70] S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda, and N. Hirashita, “Chemistry and band offsets of HfO_2 thin films on Si revealed by photoelectron spectroscopy and x-ray absorption spectroscopy,” *J Electron Spectrosc*, vol. 137, pp. 141–144, Jan 2004.
- [71] N. Nguyen, S. Sayan, I. Levin, J. Ehrstein, I. Baumvol, C. Driemeier, C. Krug, L. Wielunski, R. Hung, and A. Diebold, “Optical band gaps and composition dependence of hafnium-aluminate thin films grown by atomic layer chemical vapor deposition,” *J Vac Sci Technol A*, vol. 23, pp. 1706–1713, Jan 2005.
- [72] S. Sayan, T. Emge, E. Garfunkel, X. Zhao, L. Wielunski, R. Bartynski, D. Vanderbilt, J. Suehle, S. Suzer, and M. Banaszak-Holl, “Band alignment issues related to $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ gate stacks,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, pp. 7485–7491, Jan 2004.
- [73] M. C. Cheynet, S. Pokrant, F. D. Tichelaar, and J.-L. Rouviere, “Crystal structure and band gap determination of HfO_2 thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, p. 054101, Jan 2007.
- [74] T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, S. B. Erenburg, A. M. Badalyan, H. Wong, and C. W. Kim, “Atomic and electronic structure of amorphous and crystalline hafnium oxide: X-ray photoelectron spectroscopy and density functional calculations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, p. 053704, Jan 2007.
- [75] W. H. Gitzen, ed., *Alumina as a Ceramic Material*. Wiley-American Ceramic Society, 1 ed., 9 1970.
- [76] P. Villars, *Pearson’s Handbook: Desk Edition : Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. ASM International, rev sub ed., 4 1998.
- [77] T. V. Perevalov, A. V. Shaposhnikov, V. A. Gritsenko, H. Wong, J. H. Han, and C. W. Kim, “Electronic structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: Ab initio simulations and comparison with experiment,” *Jetp Lett+*, vol. 85, pp. 165–168, Jan 2007.
- [78] T. V. Perevalov, A. V. Shaposhnikov, and V. A. Gritsenko, “Electronic structure of bulk and defect α - and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,” *Microelectron Eng*, vol. 86, pp. 1915–1917, Jan 2009.
- [79] C. K. Lee, E. Cho, H. S. Lee, K. Seol, and S. Han, “Comparative study of electronic structures and dielectric properties of alumina polymorphs by first-principles methods,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 245110, Dec 2007.
- [80] R. Ahuja, J. M. Osorio-Guillen, J. S. de Almeida, B. Holm, W. Y. Ching, and B. Johansson, “Electronic and optical properties of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ from ab initio theory,” *J Phys-Condens Mat*, vol. 16, pp. 2891–2900, Jan 2004.
- [81] S. D. Mo, Y. N. Xu, and W. Y. Ching, “Electronic and structural properties of bulk $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,” *J Am Ceram Soc*, vol. 80, pp. 1193–1197, Jan 1997.

- [82] B. Ealet, M. H. Elyakhloufi, E. Gillet, and M. Ricci, “Electronic and crystallographic structure of gamma-alumina thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 250, pp. 92–100, Jan 1994.
- [83] R. H. French, “Electronic band-structure of Al_2O_3 , with comparison to AlON and AlN,” *J Am Ceram Soc*, vol. 73, pp. 477–489, Jan 1990.
- [84] I. Hamberg and C. G. Granqvist, “Evaporated Sn doped In_2O_3 films - basic optical-properties and applications to energy-efficient windows,” *J. Appl. Phys.*, vol. 60, pp. R123–R159, Jan 1986.
- [85] P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs, C. Y. Wang, D. J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R. G. Egdell, F. Bechstedt, and C. F. McConville, “Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 205211, Jan 2009.
- [86] F. Fuchs and F. Bechstedt, “Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasi-particle electronic states,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 155107, Jan 2008.
- [87] C. Koerber, V. Krishnakumar, A. Klein, G. Panaccione, P. Torelli, A. Walsh, J. L. F. D. Silva, S. H. Wei, R. G. Egdell, and D. J. Payne, “Electronic structure of In_2O_3 and Sn-doped In_2O_3 by hard x-ray photoemission spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 165207, Jan 2010.
- [88] S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T. G. Finstad, and H. Fjellvag, “Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 075129, Jan 2007.
- [89] S. H. Wei and A. Zunger, “Role of metal d-states in II-VI semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 8958–8981, Jan 1988.
- [90] P. Erhart, A. Klein, R. G. Egdell, and K. Albe, “Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 153205, Jan 2007.
- [91] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, “Deep-ultraviolet transparent conductive beta- Ga_2O_3 thin films,” *Appl Phys Lett*, vol. 77, pp. 4166–4168, Jan 2000.
- [92] E. G. Villora, K. Shimamura, K. Aoki, and K. Kitamura, “Molecular beam epitaxy of c-plane wurtzite GaN on nitridized a-plane beta- Ga_2O_3 ,” *Thin Solid Films*, vol. 500, pp. 209–213, Jan 2006.
- [93] M. Bartic, C. I. Baban, H. Suzuki, M. Ogita, and M. Isai, “beta-gallium oxide as oxygen gas sensors at a high temperature,” *J Am Ceram Soc*, vol. 90, pp. 2879–2884, Jan 2007.
- [94] M. Passlack, M. Hong, and J. P. Mannaerts, “Quasistatic and high frequency capacitance-voltage characterization of Ga_2O_3 -GaAs structures fabricated by in situ molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 68, pp. 1099–1101, Jan 1996.
- [95] S. Geller, “Crystal structure of beta- Ga_2O_3 ,” *J Chem Phys*, vol. 33, pp. 676–684, Jan 1960.

- [96] J. Åhman, G. Svensson, and J. Albertsson, “A reinvestigation of beta-gallium oxide,” *Acta Crystallogr C*, vol. 52, pp. 1336–1338, Jan 1996.
- [97] H. He, R. Orlando, M. Blanco, R. Pandey, E. Amzallag, I. Baraille, and M. Rérat, “First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 195123, Nov 2006.
- [98] K. Yamaguchi, “First principles study on electronic structure of beta-Ga₂O₃,” *Solid State Commun*, vol. 131, pp. 739–744, Jan 2004.
- [99] H. Y. He, M. A. Blanco, and R. Pandey, “Electronic and thermodynamic properties of β -Ga₂O₃,” *Appl Phys Lett*, vol. 88, p. 261904, Jan 2006.
- [100] F. Litimein, D. Rached, R. Khenata, and H. Baltache, “FPLAPW study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃: Monoclinic and hexagonal phases,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 488, pp. 148–156, Nov 2009.
- [101] M. Leskela and M. Ritala, “Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures,” *Thin Solid Films*, vol. 409, pp. 138–146, Jan 2002.
- [102] M. Tallarida, M. Weisheit, K. Kolanek, M. Michling, H. J. Engelmann, and D. Schmeisser, “Atomic layer deposition of nanolaminate oxide films on Si,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, pp. 5975–5983, 2011. 10.1007/s11051-011-0319-x.
- [103] K. Kolanek, M. Tallarida, M. Michling, K. Karavaev, and D. Schmeisser, “Atomic layer deposition reactor for fabrication of metal oxides,” *physica status solidi (c)*, vol. 8, no. 4, pp. 1287–1292, 2011.
- [104] K. Kolanek, M. Tallarida, and D. Schmeisser, “Atomic layer deposition of HfO₂ investigated in situ by means of a noncontact atomic force microscopy,” *Mater Sci-Poland*, vol. 28, pp. 731–740, Jan 2010.
- [105] M. Tallarida, K. Karavaev, and D. Schmeisser, “HfO₂/Si interface formation in atomic layer deposition films: An in situ investigation,” *J Vac Sci Technol B*, vol. 27, pp. 300–304, Jan 2009.
- [106] M. Tallarida, K. Karavaev, and D. Schmeisser, “The initial atomic layer deposition of HfO₂/Si(001) as followed in situ by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, p. 064116, Jan 2008.
- [107] M. Tallarida, K. Kukli, M. Michling, M. Ritala, M. Leskela, and D. Schmeisser, “Substrate Reactivity Effects in the Atomic Layer Deposition of Aluminum Oxide from Trimethylaluminum on Ruthenium,” *Chem Mater*, vol. 23, pp. 3159–3168, Jan 2011.
- [108] M. Passlack, E. F. Schubert, W. S. Hobson, M. Hong, N. Moriya, S. N. G. Chu, K. Konstadinidis, J. P. Mannaerts, M. L. Schnoes, and G. J. Zzydzik, “Ga₂O₃ films for electronic and optoelectronic applications,” *Journal of Applied Physics*, vol. 77, pp. 686–693, Jan 1995.

- [109] F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, G. H. Lee, I. S. Kim, and B. C. Shin, “Structural, electrical, and optical properties of transparent gallium oxide thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 023504, Jan 2005.
- [110] Y. Tømm, P. Reiche, D. Klimm, and T. Fukuda, “Czochralski grown Ga_2O_3 crystals,” *J Cryst Growth*, vol. 220, pp. 510–514, Jan 2000.
- [111] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Bruetzam, R. Bertram, S. Ganschow, and R. Fornari, “Czochralski growth and characterization of beta- Ga_2O_3 single crystals,” *Cryst Res Technol*, vol. 45, pp. 1229–1236, Jan 2010.
- [112] D. Klimm, S. Ganschow, D. Schulz, R. Bertram, R. Uecker, R. Reiche, and R. Fornari, “Growth of oxide compounds under dynamic atmosphere composition,” *J Cryst Growth*, vol. 311, pp. 534–536, Jan 2009.
- [113] M. Repoux, “Comparison of background removal methods for XPS,” *Surface And Interface Analysis*, vol. 18, no. 7, pp. 567–570, 1992.
- [114] V. V. Maslyuk, V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, D. V. Vyalikh, V. M. Zhilin, Y. A. Ossipyan, T. Bredow, I. Mertig, and M. Knupfer, “The electronic structure of cobalt phthalocyanine,” *Appl Phys A-Mater*, vol. 94, pp. 485–489, Jan 2009.
- [115] L. Zhang, H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, D. Batchelor, and T. Chasse, “Growth of zinc phthalocyanine onto ZnS film investigated by synchrotron radiation-excited X-ray photoelectron and near-edge absorption spectroscopy,” *Surf Sci*, vol. 596, pp. 98–107, Jan 2005.
- [116] N. Papageorgiou, E. Salomon, T. Angot, J. Layet, L. Giovanelli, and G. Lay, “Physics of ultra-thin phthalocyanine films on semiconductors,” *Prog Surf Sci*, vol. 77, pp. 139–170, Jan 2004.
- [117] I. Biswas, H. Peisert, T. Schwieger, D. Dini, M. Hanack, M. Knupfer, T. Schmidt, and T. Chasse, “Tetra-t-butyl magnesium phthalocyanine on gold: Electronic structure and molecular orientation,” *J Chem Phys*, vol. 122, p. 064710, Jan 2005.
- [118] V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, V. M. Zhilin, D. V. Vyalikh, and M. Knupfer, “Chemistry and electronic properties of a metal-organic semiconductor interface: In on CuPc,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 165318, Jan 2005.
- [119] O. V. Molodtsova, V. M. Zhilin, D. V. Vyalikh, V. Y. Aristov, and M. Knupfer, “Electronic properties of potassium-doped CuPc,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 093702, Jan 2005.
- [120] J. Ahlund, K. Nilson, J. Schiessling, L. Kjeldgaard, S. Berner, N. Martensson, C. Puglia, B. Brena, M. Nyberg, and Y. Luo, “The electronic structure of iron phthalocyanine probed by photoelectron and x-ray absorption spectroscopies and density functional theory calculations,” *J Chem Phys*, vol. 125, p. 034709, Jan 2006.

- [121] F. Petraki, H. Peisert, I. Biswas, and T. Chasse, “Electronic Structure of Co-Phthalocyanine on Gold Investigated by Photoexcited Electron Spectroscopies: Indication of Co Ion-Metal Interaction,” *J Phys Chem C*, vol. 114, pp. 17638–17643, Jan 2010.
- [122] T. Lukasczyk, K. Flechtner, L. R. Merte, N. Jux, F. Maier, J. M. Gottfried, and H. P. Steinrueck, “Interaction of cobalt(II) tetraarylporphyrins with a Ag(111) surface studied with photoelectron spectroscopy,” *J Phys Chem C*, vol. 111, pp. 3090–3098, Jan 2007.
- [123] M. Schmid, A. Kaftan, H. P. Steinrueck, and J. M. Gottfried, “The electronic structure of cobalt(II) phthalocyanine adsorbed on Ag(111),” *Surface Science*, vol. 606, pp. 945–949, 2012.
- [124] B. Kessler, “Phthalocyanine-C-60 composites as improved photoreceptor materials?,” *Appl Phys A-Mater*, vol. 67, pp. 125–133, Jan 1998.
- [125] B. Bialek, I. G. Kim, and J. I. Lee, “Density functional investigation of the electronic structure of cobalt phthalocyanine monolayer,” *Thin Solid Films*, vol. 513, pp. 110–113, Jan 2006.
- [126] H. Peisert, I. Biswas, U. Ayguel, A. Vollmer, and T. Chasse, “Electronic structure of cobalt phthalocyanine studied by resonant photoemission: Localization of Co-related valence band states,” *Chem Phys Lett*, vol. 493, pp. 126–129, Jan 2010.
- [127] M. G. Betti, P. Gargiani, R. Frisenda, R. Biagi, A. Cossaro, A. Verdini, L. Floreano, and C. Mariani, “Localized and Dispersive Electronic States at Ordered FePc and CoPc Chains on Au(110),” *J Phys Chem C*, vol. 114, pp. 21638–21644, Jan 2010.
- [128] A. Calabrese, L. Floreano, A. Verdini, C. Mariani, and M. G. Betti, “Filling empty states in a CuPc single layer on the Au(110) surface via electron injection,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 115446, Jan 2009.
- [129] F. Evangelista, V. Carravetta, G. Stefani, B. Jansik, M. Alagia, S. Stranges, and A. Ruocco, “Electronic structure of copper phthalocyanine: An experimental and theoretical study of occupied and unoccupied levels,” *J. Chem. Phys.*, vol. 126, p. 124709, Mar 2007.
- [130] O. V. Molodtsova, M. Knupfer, V. V. Maslyuk, D. V. Vyalikh, V. M. Zhilin, Y. A. Ossipyan, T. Bredow, I. Mertig, and V. Y. Aristov, “Unoccupied electronic states in an organic semiconductor probed with x-ray spectroscopy and first-principles calculations,” *J Chem Phys*, vol. 129, p. 154705, Jan 2008.
- [131] I. Biswas, H. Peisert, M. B. Casu, B. E. Schuster, P. Nagel, M. Merzz, S. Schuppler, and T. Chasse, “Initial molecular orientation of phthalocyanines on oxide substrates,” *Phys Status Solidi A*, vol. 206, pp. 2524–2528, Jan 2009.
- [132] S. Müller, *Synchrotron radiation spectroscopy studies of the initial interaction of Chromium and Cobalt with the surface of Titanium Dioxide*. Dissertation, Brandenburgische Technische Universität, Cottbus, Deutschland, 2010.

- [133] T. Kroll, V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, Y. A. Ossipyan, D. V. Vyalikh, B. Buechner, and M. Knupfer, "Spin and Orbital Ground State of Co in Cobalt Phthalocyanine," *Journal Of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 31, pp. 8917–8922, 2009.
- [134] H. Yamane, T. Hatsui, K. Iketaki, T. Kaji, M. Hiramoto, and N. Kosugi, "Site-specific intermolecular interaction in alpha-phase crystalline films of phthalocyanines studied by soft x-ray emission spectroscopy," *J Chem Phys*, vol. 135, p. 034704, Jan 2011.
- [135] Y. Zhang, T. Learmonth, S. Wang, A. Y. Matsuura, J. Downes, L. Plucinski, S. Bernardis, C. O'donnell, and K. E. Smith, "Electronic structure of the organic semiconductor vanadyl phthalocyanine (VO-Pc)," *J Mater Chem*, vol. 17, pp. 1276–1283, Jan 2007.
- [136] J. E. Downes, C. McGuinness, P. A. Glans, T. Learmonth, D. F. Fu, P. Sheridan, and K. E. Smith, "Electronic structure near the fermi level of the organic semiconductor copper phthalocyanine," *Chem Phys Lett*, vol. 390, pp. 203–207, Jan 2004.
- [137] M. M. El-Nahass, H. M. Zeyada, M. S. Aziz, and N. A. El-Ghamaz, "Structural and optical properties of thermally evaporated zinc phthalocyanine thin films," *Opt Mater*, vol. 27, pp. 491–498, Jan 2004.
- [138] M. M. El-Nahass, Z. El-Gohary, and H. Soliman, "Structural and optical studies of thermally evaporated CoPc thin films," *Opt Laser Technol*, vol. 35, pp. 523–531, Jan 2003.
- [139] R. Seoudi, G. S. El-Bahy, and Z. A. E. Sayed, "Ultraviolet and visible spectroscopic studies of phthalocyanine and its complexes thin films," *Opt Mater*, vol. 29, pp. 304–312, Jan 2006.
- [140] C. Enkvist, S. Lunell, B. Sjorgen, S. Svensson, P. A. Bruhwiler, A. Nilsson, A. J. Maxwell, and N. Martensson, "C(1s) shakeup spectrum of C-60 - global charge-transfer satellites and their relation to the X-ray threshold singularities in macroscopic systems," *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 14629–14637, Jan 1993.
- [141] M. Ramm, M. Ata, T. Gross, and W. Unger, "X-ray photoelectron spectroscopy and near-edge X-ray-absorption fine structure of C 60 polymer films," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 70, pp. 387–390, Apr 2000.
- [142] L. Weinhardt, O. Fuchs, D. Batchelor, M. Bär, M. Blum, J. D. Denlinger, W. Yang, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and C. Heske, "Electron-hole correlation effects in core-level spectroscopy probed by the resonant inelastic soft x-ray scattering map of C60," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, p. 104705, Jan 2011.
- [143] Y. Luo, H. Ågren, F. Gel'mukhanov, J. Guo, P. Skytt, N. Wassdahl, and J. Nordgren, "Symmetry-selective resonant inelastic x-ray scattering of C60," *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. 14479–14496, Nov 1995.
- [144] M. K. Kelly, P. Etchegoin, D. Fuchs, W. Kratschmer, and K. Fostiropoulos, "Optical-transitions of C-60 films in the visible and ultraviolet from spectroscopic ellipsometry," *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 4963–4968, Jan 1992.

- [145] L. Calliari, S. Fanchenko, and M. Filippi, “Plasmon features in electron energy loss spectra from carbon materials,” *Carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1410–1418, 2007.
- [146] J. Fink, T. Müller-Heinzerling, J. Pfluger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzer, and R. Sah, “Investigation of hydrocarbon-plasma-generated carbon-films by electron-energy-loss spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 30, no. 8, pp. 4713–4718, 1984.
- [147] E. Sohmen and J. Fink, “Electron-Energy-Loss Studies of Rb_xC_{60} and Rb_xC_{70} ($x=0, 3$, and 6),” *Physical Review B*, vol. 47, no. 21, pp. 14532–14540, 1993.
- [148] M. S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, J. F. Armbruster, T. R. Cummins, H. A. Romberg, M. Roth, M. Sing, M. Schmidt, and E. Sohmen, “The electronic-structure of fullerenes and fullerene compounds from high-energy spectroscopy,” *Journal Of Physics-Condensed Matter*, vol. 7, no. 43, pp. 8219–8247, 1995.
- [149] J. C. Fuggle, E. Umbach, R. Kakoschke, and D. Menzel, “High-Resolution Auger-Spectra of Adsorbates,” *J Electron Spectrosc*, vol. 26, pp. 111–132, Jan 1982.
- [150] C. Y. Kim, K. S. Jeong, Y. S. Kang, S. W. Cho, M. H. Cho, K. B. Chung, D. H. Ko, Y. Yi, and H. Kim, “Defect states in epitaxial HfO_2 films induced by atomic transport from n-GaAs (100) substrate,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, p. 114112, Jan 2011.
- [151] L. Soriano, M. Abbate, J. C. Fuggle, M. A. Jiminez, J. M. Sanz, C. Mythen, and H. A. Padmore, “The O1s X-Ray-Absorption Spectra of Transition-Metal Oxides - The TiO_2 - ZrO_2 - HfO_2 and V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 Series,” *Solid State Commun*, vol. 87, pp. 699–703, Jan 1993.
- [152] D. H. Hill, R. A. Bartynski, N. V. Nguyen, A. C. Davydov, D. Chandler-Horowitz, and M. M. Frank, “The relationship between local order, long range order, and sub-band-gap defects in hafnium oxide and hafnium silicate films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 093712, Jan 2008.
- [153] Z. Fang, X. Guo, S. A. Canney, S. Utteridge, M. J. Ford, I. E. McCarthy, A. S. Kheifets, M. Vos, and E. Weigold, “Valence-band energy-momentum densities of amorphous SiO_2 by (e,2e) spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 4349–4357, Jan 1998.
- [154] S. Miyazaki, “Characterization of high-k gate dielectric/silicon interfaces,” *Applied Surface Science*, vol. 190, no. 1-4, pp. 66–74, 2002.
- [155] J. Robertson, K. Xiong, and S. J. Clark, “Band structure of functional oxides by screened exchange and the weighted density approximation,” *Phys Status Solidi B*, vol. 243, pp. 2054–2070, Jan 2006.
- [156] R. Yasuhara, M. Komatsu, H. Takahashi, S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, D. Kukuruznyak, and T. Chikyow, “Composition dependence of band offsets for $(\text{LaAlO}_3)_{(1-x)}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ gate dielectrics determined by photoelectron spectroscopy and x-ray absorption spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 122904, Jan 2006.

- [157] M. Sanchez-Agudo, L. Soriano, C. Quiros, J. Avila, and J. M. Sanz, “Electronic interaction at the $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ interface as observed by X-ray absorption spectroscopy,” *Surf Sci*, vol. 482, pp. 470–475, Jan 2001.
- [158] Y. Hori, C. Mizue, and T. Hashizume, “Process Conditions for Improvement of Electrical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-GaN}$ Structures Prepared by Atomic Layer Deposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, p. 080201, Aug 2010.
- [159] P. W. Peacock and J. Robertson, “Band offsets and Schottky barrier heights of high dielectric constant oxides,” *Journal Of Applied Physics*, vol. 92, no. 8, pp. 4712–4721, 2002.
- [160] V. V. Afanas’ev and A. Stesmans, “Internal photoemission at interfaces of high-kappa insulators with semiconductors and metals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 081301, Jan 2007.
- [161] R. G. Vitchev, J. J. Pireaux, T. Conard, H. Bender, J. Wolstenholme, and C. Defranoux, “X-ray photoelectron spectroscopy characterisation of high-k dielectric Al_2O_3 and HfO_2 layers deposited on SiO_2/Si surface,” *Appl Surf Sci*, vol. 235, pp. 21–25, Jan 2004.
- [162] C. M. Tanner, Y. C. Perng, C. Frewin, S. E. Saddow, and J. P. Chang, “Electrical performance of Al_2O_3 gate dielectric films deposited by atomic layer deposition on 4H-SiC,” *Appl Phys Lett*, vol. 91, p. 203510, Jan 2007.
- [163] H. Nohira, W. Tsai, W. Besling, E. Young, J. Petry, T. Conard, W. Vandervorst, S. D. Gendt, M. Heyns, J. Maes, and M. Tuominen, “Characterization of ALCVD- Al_2O_3 and ZrO_2 layer using X-ray photoelectron spectroscopy,” *J Non-Cryst Solids*, vol. 303, pp. 83–87, Jan 2002.
- [164] C. Persson, “s-d coupling in zinc-blende semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 073205, Jan 2003.
- [165] V. Christou, M. Etchells, O. Renault, P. J. Dobson, O. V. Salata, G. Beamson, and R. G. Egdell, “High resolution x-ray photoemission study of plasma oxidation of indium-tin-oxide thin film surfaces,” *Journal of Applied Physics*, vol. 88, pp. 5180–5187, Jan 2000.
- [166] A. Kotani and Y. Toyozawa, “Photoelectron Spectra of Core Electrons in Metals with an Incomplete Shell,” *J Phys Soc Jpn*, vol. 37, pp. 912–919, Apr 1974.
- [167] M. Campagna, G. Wertheim, H. Shanks, F. Zumsteg, and E. Banks, “Local Character of Many-Body Effects in X-Ray Photoemission from Transition-Metal Compounds: Na_xWO_3 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 34, pp. 738–741, Mar 1975.
- [168] G. Wertheim, “What does core-electron spectroscopy tell us about the initial state of Na_xWO_3 ?,” *Chemical Physics Letters*, vol. 65, pp. 377–379, Aug 1979.
- [169] J. J. Chang and D. Langreth, “Deep-Hole Excitations in Solids. II. Plasmons and Surface Effects in X-Ray Photoemission,” *Phys. Rev. B*, vol. 8, pp. 4638–4654, Nov 1973.

- [170] D. C. Langreth, “Theory of Plasmon Effects in High Energy Spectroscopy,” in *Proceedings of Nobel Symposium 24 in Medicine and Natural Sciences* (B. Lundqvist and S. Lundqvist, eds.), (New York and London), Academic Press Inc, 1973.
- [171] J. J. Yeh and I. Lindau, “Atomic subshell photoionization cross-sections and asymmetry parameters - 1 less-than-or-equal-to Z less-than-or-equal-to 103,” *Atom Data Nucl Data*, vol. 32, pp. 1–155, Jan 1985.
- [172] V. Brinzari, G. Korotcenkov, M. Ivanov, V. Nehasil, V. Matolin, K. Masek, and M. Kamei, “Valence band and band gap photoemission study of (111) In_2O_3 epitaxial films under interactions with oxygen, water and carbon monoxide,” *Surf Sci*, vol. 601, pp. 5585–5594, Jan 2007.
- [173] J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, “X-Ray Photoemission Spectroscopy Studies on Sn-doped Indium-Oxide Films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 48, pp. 3524–3531, Jan 1977.
- [174] P. Agoston, K. Albe, R. M. Nieminen, and M. J. Puska, “Intrinsic n-Type Behavior in Transparent Conducting Oxides: A Comparative Hybrid-Functional Study of In_2O_3 , SnO_2 , and ZnO ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 245501, Jan 2009.
- [175] P. Agoston, P. Erhart, A. Klein, and K. Albe, “Geometry, electronic structure and thermodynamic stability of intrinsic point defects in indium oxide,” *J Phys-Condens Mat*, vol. 21, p. 455801, Jan 2009.
- [176] P. Erhart, A. Klein, and K. Albe, “First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 085213, Jan 2005.
- [177] I. Tanaka, M. Mizuno, and H. Adachi, “Electronic structure of indium oxide using cluster calculations,” *Physical Review B*, vol. 56, no. 7, pp. 3536–3539, 1997.
- [178] M. Kobayashi, Y. Ishida, J. I. Hwang, G. S. Song, M. Takizawa, A. Fujimori, Y. Takeda, T. Ohkuchi, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Gupta, H. T. Cao, and K. V. Rao, “Hybridization between the conduction band and 3d orbitals in the oxide-based diluted magnetic semiconductor $\text{In}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_3$,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 205203, May 2009.
- [179] O. D. Jayakumar, I. K. Gopalakrishnan, S. K. Kulshreshtha, A. Gupta, K. V. Rao, D. V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, P.-A. Glans, J.-H. Guo, K. Samanta, M. K. Singh, and R. S. Katiyar, “Structural and magnetic properties of $(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.25$) system: Prepared by gel combustion method,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 052504, Jan 2007.
- [180] D.-Y. Cho, J. Song, K. D. Na, C. S. Hwang, J. H. Jeong, J. K. Jeong, and Y.-G. Mo, “Local structure and conduction mechanism in amorphous In-Ga-Zn-O films,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 112112, Jan 2009.
- [181] X. T. Zhou, F. Heigl, J. Y. P. Ko, M. W. Murphy, J. G. Zhou, T. Regier, R. I. R. Blyth, and T. K. Sham, “Origin of luminescence from Ga_2O_3 nanostructures studied using x-ray absorption and luminescence spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 125303, Jan 2007.

- [182] M. Grioni, J. Goedkoop, R. Schoorl, F. D. Groot, J. Fuggle, F. Schäfers, E. Koch, G. Rossi, J.-M. Esteve, and R. Karnatak, “Studies of copper valence states with Cu L3 x-ray-absorption spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 1541–1545, Jan 1989.
- [183] K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, and T. Hattori, “Influence of local structure on the catalytic activity of gallium oxide for the selective reduction of NO by CH₄,” *Chem Commun*, pp. 1827–1828, Jan 1996.
- [184] W. R. Salaneck, “Intermolecular Relaxation Energies in Anthracene,” *Physical Review Letters*, vol. 40, no. 1, pp. 60–63, 1978.
- [185] M. Knapfer, “Exciton binding energies in organic semiconductors,” *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, vol. 77, pp. 623–626, Oct. 2003.
- [186] S. Sayan, E. Garfunkel, and S. Suzer, “Soft x-ray photoemission studies of the HfO₂/SiO₂/Si system,” *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 12, p. 2135, 2002.
- [187] J. Schnadt, J. Schiessling, and P. A. Bruhwiler, “Comparison of the size of excitonic effects in molecular pi systems as measured by core and valence spectroscopies,” *Chemical Physics*, vol. 312, pp. 39–45, 2005.
- [188] F. Bassani, “Core Excitons in Solids,” *Applied Optics*, vol. 19, no. 23, pp. 4093–4100, 1980.
- [189] H. P. Hjalmarson, H. Buttner, and J. D. Dow, “Theory of Core Excitons,” *Physical Review B*, vol. 24, no. 10, pp. 6010–6019, 1981.
- [190] I. T. Steinberger, C. M. Teodorescu, D. Gravel, R. Flesch, B. Wassermann, G. Reichardt, C. W. Hutchings, A. P. Hitchcock, and E. Ruhl, “Resonant excitation series at the Kr3p and Xe4p thresholds,” *Physical Review B*, vol. 60, no. 6, pp. 3995–4004, 1999.
- [191] Y. N. Xu, Y. Chen, S. D. Mo, and W. Y. Ching, “Core exciton, valence exciton, and optical properties of yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂),” *Physical Review B*, vol. 65, no. 23, p. 235105, 2002.
- [192] P. A. Brühwiler, O. Karis, and N. Martensson, “Charge-transfer dynamics studied using resonant core spectroscopies,” *Reviews Of Modern Physics*, vol. 74, no. 3, pp. 703–740, 2002.
- [193] R. Schwedhelm, L. Kipp, A. Dallmeyer, and M. Skibowski, “Experimental band gap and core-hole electron interaction in epitaxial C-60 films,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 19, pp. 13176–13180, 1998.
- [194] M. Knapfer and J. Fink, “Frenkel and charge-transfer excitons in C-60,” *Physical Review B*, vol. 60, no. 15, pp. 10731–10734, 1999.
- [195] E. L. Shirley, L. X. Benedict, and S. G. Louie, “Excitons in solid C-60,” *Physical Review B*, vol. 54, no. 15, pp. 10970–10977, 1996.
- [196] K. Xiong, J. Robertson, and S. J. Clark, “Defect energy states in high-K gate oxides,” *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol. 243, no. 9, pp. 2071–2080, 2006.

- [197] P. Broqvist and A. Pasquarello, “Oxygen vacancy in monoclinic HfO_2 : A consistent interpretation of trap assisted conduction, direct electron injection, and optical absorption experiments,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 26, p. 262904, 2006.
- [198] J. L. Gavartin, D. Munoz Ramo, A. L. Shluger, G. Bersuker, and B. H. Lee, “Negative oxygen vacancies in HfO_2 as charge traps in high-k stacks,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 8, p. 082908, 2006.
- [199] L. P. Feng, Z. T. Liu, Q. J. Liu, and H. Tian, “First principles calculations of electronic and dielectric properties of hafnium silicates,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 12, no. 1, p. 012013, 2010.
- [200] L. Lin and J. Robertson, “Atomic mechanism of electric dipole formed at high-k: SiO_2 interface,” *Journal Of Applied Physics*, vol. 109, no. 9, p. 094502, 2011.
- [201] K. Kita and A. Toriumi, “Origin of electric dipoles formed at high-k/ SiO_2 interface,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 13, pp. –, 2009.
- [202] X. Wang, K. Han, W. Wang, X. Ma, D. Chen, J. Zhang, J. Du, Y. Xiong, and A. Huang, “Comprehensive understanding of the effect of electric dipole at high-k/ SiO_2 interface on the flatband voltage shift in metal-oxide-semiconductor device,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 6, p. 062901, 2010.
- [203] N. Umezawa, K. Shiraishi, T. Ohno, H. Watanabe, T. Chikyow, K. Torii, K. Yamabe, K. Yamada, H. Kitajima, and T. Arikado, “First-principles studies of the intrinsic effect of nitrogen atoms on reduction in gate leakage current through Hf-based high-k dielectrics,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 14, p. 143507, 2005.
- [204] K. Seo, R. Sreenivasan, P. C. McIntyre, and K. C. Saraswat, “Improvement in high-k ($\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$) reliability by incorporation of fluorine,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 27, no. 10, pp. 821–823, 2006.
- [205] K. P. D. Lagerlöf and R. W. Grimes, “The defect chemistry of sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$),” *Acta Materialia*, vol. 46, no. 16, pp. 5689–5700, 1998.
- [206] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, “Fano resonances in nanoscale structures,” *Reviews Of Modern Physics*, vol. 82, no. 3, pp. 2257–2298, 2010.
- [207] A. M. Stoneham, “Electronic and defect processes in oxides - The polaron in action,” *Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 4, no. 5, pp. 604–613, 1997.
- [208] O. F. Schirmer, “Holes bound as small polarons to acceptor defects in oxide materials: why are their thermal ionization energies so high?,” *Journal Of Physics-Condensed Matter*, vol. 23, no. 33, p. 334218, 2011.
- [209] P. Jacobs and E. Kotomin, “Quantum chemical simulation of the self-trapped hole in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 69, pp. 1411–1414, Aug 1992.
- [210] D. Munoz Ramo, J. L. Gavartin, A. L. Shluger, and G. Bersuker, “Intrinsic and defect-assisted trapping of electrons and holes in HfO_2 : an ab initio study,” in *Microelectronic Engineering*, pp. 2362–2365, UCL, London Ctr Nanotechnol, London W1N 8AA, England, 2007.

- [211] D. Munoz Ramo, A. L. Shluger, J. L. Gavartin, and G. Bersuker, “Theoretical prediction of intrinsic self-trapping of electrons and holes in monoclinic HfO_2 ,” *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 15, p. 155504, 2007.
- [212] J. B. Varley, A. Janotti, C. Franchini, and C. G. Van de Walle, “Role of self-trapping in luminescence and p-type conductivity of wide-band-gap oxides,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 8, p. 081109, 2012.
- [213] S. Lany and A. Zunger, “Polaronic hole localization and multiple hole binding of acceptors in oxide wide-gap semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 085202, Aug 2009.
- [214] M. Richter, I. Paloumpa, D. Friedrich, and D. Schmeißer, “Multiple Auger Decay At Resonant Photo-Excitation In Carbon Thin Films,” *ECS Transactions*, eingereicht.
- [215] M. Richter, D. Friedrich, and D. Schmeißer, “Interlayer-Exciton mediated three-hole-Auger-decay in the π^* -band of Highly Oriented Pyrolytic Graphite,” *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, akzeptiert.
- [216] S. Schmidt and D. Schmeisser, “Electronic Structure of Cobalt-Nickel Mixed Oxides,” *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 737–741, 2012.
- [217] D. M. Coward and S. M. Thurgate, “Post collision interaction in the $\text{L}_{3}\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ Auger spectra in solid state copper,” *Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena*, vol. 107, no. 2, pp. 193–199, 2000.
- [218] A. Fohlsch, O. Karis, M. Weinelt, J. Hasselstrom, A. Nilsson, and N. Martensson, “Auger resonant Raman scattering in itinerant electron systems: Continuum excitation in Cu,” *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 2, p. 027601, 2002.
- [219] H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, and T. Chasse, “Orientation and electronic properties of phthalocyanines on polycrystalline substrates,” *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol. 246, no. 7, pp. 1529–1545, 2009.
- [220] M. P. Seah and W. A. Dench, “Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 1, no. 1, pp. 2–11, 1979.
- [221] L. Zhang, H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, D. Batchelor, and T. Chasse, “Growth of zinc phthalocyanine onto ZnS film investigated by synchrotron radiation-excited X-ray photoelectron and near-edge absorption spectroscopy,” *Surf Sci*, vol. 596, pp. 98–107, Jan 2005.
- [222] I. Biswas, H. Peisert, M. Nagel, M. B. Casu, S. Schuppler, P. Nagel, E. Pellegrin, and T. Chasse, “Buried interfacial layer of highly oriented molecules in copper phthalocyanine thin films on polycrystalline gold,” *J Chem Phys*, vol. 126, p. 174704, Jan 2007.
- [223] K. Toyota, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, “Excited states of free base phthalocyanine studied by the SAC-CI method,” *J Phys Chem A*, vol. 101, pp. 446–451, Jan 1997.

- [224] M. Fronk, *Charakterisierung von dia-, para- und ferromagnetischen dünnen Schichten mittels magnetooptischer Kerr-Effekt-Spektroskopie*. Dissertation, Technischen Universität Chemnitz, Chemnitz, Deutschland, 2010.
- [225] N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function (Chemistry of Solid State Materials)*. Cambridge University Press, first edition ed., 7 1998.
- [226] M. Fronk, B. Braeuer, J. Kortus, O. G. Schmidt, D. R. T. Zahn, and G. Salvan, “Determination of the Voigt constant of phthalocyanines by magneto-optical Kerr-effect spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 235305, Jan 2009.
- [227] H. Peisert, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, P. R. Bressler, and M. Mast, “Order on disorder: Copper phthalocyanine thin films on technical substrates,” *Journal Of Applied Physics*, vol. 90, no. 1, pp. 466–469, 2001.
- [228] A. Hoshino, Y. Takenaka, and H. Miyaji, “Redetermination of the crystal structure of alpha-copper phthalocyanine grown on KCl,” *Acta Crystallogr B*, vol. 59, pp. 393–403, Jan 2003.
- [229] X. F. Wang, Q. Li, R. F. Egerton, P. F. Lee, J. Y. Dai, Z. F. Hou, and X. G. Gong, “Effect of Al addition on the microstructure and electronic structure of HfO₂ film,” *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 1, p. 013514, 2007.
- [230] D. Y. Cho, C.-H. Min, J. Kim, S.-J. Oh, and M. G. Kim, “Bond nature of oxygen-deficient HfO₂/Si(100) film,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 25, p. 253510, 2006.
- [231] K. Kolanek, M. Tallarida, M. Michling, and D. Schmeisser, “In situ study of the atomic layer deposition of HfO₂ on Si,” *Journal Of Vacuum Science & Technology A*, vol. 30, no. 1, p. 01A143, 2012.
- [232] K. Kolanek, M. Tallarida, K. Karavaev, and D. Schmeisser, “In situ studies of the atomic layer deposition of thin HfO₂ dielectrics by ultra high vacuum atomic force microscope,” *Thin Solid Films*, pp. 4688–4691, 2010.

Abkürzungen

| | |
|--------|--|
| AE | Anregungsenergie |
| BE | Bindungsenergie |
| CFS | Constant Final State |
| CIS | Constant Initial State |
| CoPc | Cobalt Phthalocyanine |
| CT | Charge Transfer |
| DF | Dielectric Function |
| DFT | Density Functional Theory |
| EELS | Elektron Energy Loss Spectroscopy |
| FIB | Focused Ion Beam |
| FWHM | Full Width Half Maximum |
| ip | in-plane |
| LBM | Leitungsband Minimum |
| LDA | Local Density Approximation |
| LMCT | Ligand-Metal Charge Transfer |
| LMTO | Linear muffin-tin orbitals method |
| MLCT | Metal-Ligand Charge Transfer |
| MSE | Mean Squared Error |
| NEXAFS | Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure |
| oop | our-of-plane |
| pDOS | Partial Density of States |
| pFY | Partial Fluorescence Yield |
| resPES | resonant Photoelectron Spectroscopy |
| RIXS | Resonant Inelastic X-Ray Scattering |
| SEC | Secondary Electron Cutoff |
| SR-XPS | Synchrotron Radiation X-Ray Photoelectron Spectroscopy |
| TCO | Transparent Conductive Oxide |
| TDOS | Total Density of States |
| TEM | Transmission Electron Microscope |
| TEY | Total Electron Yield |
| TFY | Total Fluorescence Yield |
| UV/VIS | Ultraviolett/Visible |

| | |
|------|---|
| VASE | Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry |
| VBM | Valenzband Maximum |
| VLS | Variable Line Spacing |
| XAS | X-Ray Absorption Spectroscopy |
| XES | X-Ray Emission Spectroscopy |

Veröffentlichungen

Veröffentlichungen vom Autor und in Kollaboration mit dem Autor (eigener Anteil wenn Koautor):

M. Michling and D. Schmeißer, “Resonant Photoemission at the O1s threshold to characterize β -Ga₂O₃ single crystals”, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 34, 012002, 2012

Krzysztof Kolanek, Massimo Tallarida, Marcel Michling, and Dieter Schmeisser, “In situ study of the atomic layer deposition of HfO₂ on Si,” J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 30, 01A143, 2012

(ALD sowie EELS- und UPS-Messungen und Teile der Diskussion)

C. Janowitz, V. Scherer, M. Mohamed, A. Krapf, H. Dwelk, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, R. Fornari, M. Michling, D. Schmeißer, J. R. Weber and C. G. Van deWalle, “Experimental electronic structure of In₂O₃ and Ga₂O₃”, New Journal of Physics, vol. 13, 085014, 2011

(XPS- und XAS-Messungen)

K. Kolanek, M. Tallarida, M. Michling, K. Karavaev and D. Schmeißer, “Atomic layer deposition reactor for fabrication of metal oxides”, Physica Status Solidi C, vol. 8, 1287–1292, 2011

(ALD sowie EELS- und UPS-Messungen und Teile der Diskussion)

M. Tallarida, K. Kukli, M. Michling, M. Ritala, M. Leskelä and D. Schmeißer, “Substrate Reactivity Effects in the Atomic Layer Deposition of Aluminum Oxide from Trimethylaluminum on Ruthenium”, Chemistry of Materials, vol. 23, 3159-3168, 2011

(ALD und XPS-Messungen)

M. Tallarida, D. Friedrich, M. Städter, M. Michling and D. Schmeißer, "Growth of TiO₂ with Thermal and Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 11, 8049-8053, 2011

(ALD sowie XPS- und XAS-Messungen)

M. Tallarida, M. Weisheit, K. Kolanek, M. Michling, H. J. Engelmann and D. Schmeißer, "Atomic layer deposition of nanolaminate oxide films on Si", Journal of Nanoparticle Research, vol. 13, 5975-5983, 2011

(ALD und XPS-Messungen)

J. Schwarzkopf, R. Dirsyte, A. Devi, A. Kwasniewski, M. Schmidbauer, G. Wagner, M. Michling, D. Schmeißer and R. Fornari, "Influence of Na on the structure of Bi₄Ti₃O₁₂ films deposited by liquid-delivery spin MOCVD", Thin Solid Films, vol. 519, 5754-5759, 2011

(XPS-Messungen und Teile der Diskussion)

Auf folgenden Tagungen wurden Teile dieser Arbeit vorgestellt:

M. Tallarida, M. Michling, C. Das, D. Schmeißer, "Substrate reactivity effects in the ALD of Al₂O₃ revealed by in-situ ALD", Vortrag, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 222nd Meeting of ECS - The Electrochemical Society, Symposium E2 "Atomic Layer Deposition Applications", 2012, Honolulu, Hawaii

M. Richter, M. Michling, J. Haeberle, Z. Galaazka, D. Schmeißer, "The electronic structure of Ga₂O₃ and In₂O₃ transparent conductive oxides", Poster SM-3-PO-SCH-01, 12. Interantionale Konferenz "Electronic spectroscopy and structure", Session "Surface & Material Sciences 3", 2012, Saint-Malo, Frankreich

M. Tallarida, M. Michling, D. Friedrich, M. Städter, G. Beuckert, D. Schmeißer, "In-situ Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ and TiO₂ on GaAs, Si, Ru, and RuO₂", Poster, Third Joint BERII and BESSY II Users' Meeting 2011, Berlin, Deutschland

M. Michling and D. Schmeißer, "Resonant Photoemission at the O1s threshold to characterize β -Ga₂O₃ single crystals", Vortrag I.4, EMRS Herbsttagung 2011, Warschau, Polen

M. Michling and D. Schmeißer, "Resonant Photoemission at the O1s threshold to characterize oxide system", Poster OXI-24, ECOSS 28 2011, Wrocław, Polen

D. Friedrich, M. Michling, M. Richter and D. Schmeißer, “ResPES to determine the abundance of aromatic carbon bonds in a-C films”, Poster ELE-02, ECOSS 28 2011, Wrocław, Polen

M. Tallarida, K. Kukli, M. Michling, M. Leskelä, M. Ritala and D. Schmeißer, “In-situ ALD of Al_2O_3 on Ru substrates from TMA and H_2O ”, Poster D P3_37, EMRS Frühjahrstagung 2011, Nizza, Frankreich

M. Michling, M. Tallarida, K. Kolanek and D. Schmeißer, “A growth model for the HfO_2 ALD process”, Vortrag DS 12.1, DPG Frühjahrstagung 2011, Dresden, Deutschland

M. Tallarida, N. Deßmann, M. Städter, D. Friedrich, M. Michling and D. Schmeißer, “Atomic layer deposition of TiO_2 ”, Vortrag DS 12.2, DPG Frühjahrstagung 2011, Dresden, Deutschland

D. Schmeißer, M. Tallarida, K. Kolanek and M. Michling, “In-situ studies of initial growth and functionalities in HfO_2 ALD layers on Si”, Eingeladener Vortrag, Session 7a, Baltic ALD 2010 und GerALD 2, Hamburg, Deutschland

M. Tallarida, M. Michling, K. Kolanek and D. Schmeißer, “In-situ analysis ALD studies with high-resolution photoemission spectroscopy, atomic force microscopy and electron energy loss spectroscopy”, Vortrag, Session 7a, Baltic ALD 2010 und GerALD 2, Hamburg, Deutschland

M. Tallarida, Ł. Starzyk, M. Michling, K. Kolanek, M. Weisheit, H.J. Engelmann and D. Schmeißer, “Electronic properties of nano-laminate ALD oxidic layers, Poster-Tu-016, Nano 2010, Rom, Italien

M. Tallarida, M. Michling, K. Kolanek and D. Schmeißer, “Atomic layer deposition of nano-functional metal-oxides studied in-situ”, Vortrag We-am-A-C8, Nano 2010, Rom, Italien

K. Kolanek, M. Michling, M. Tallarida and D. Schmeißer, “In Situ Investigations Of Atomic Layer Deposition of HfO_2 on Si/ SiO_2 ”, Vortrag O17, BIAMS 2010, Halle (Saale), Deutschland

D. Schmeißer, M. Tallarida, M. Michling and K. Kolanek, “(In-situ)² Approach to Atomic Layer Deposition”, Vortrag Session II, 2010 Internationaler Workshop “Photonics and Microsystems” für Studenten und junge Wissenschaftler, Szklarska Poręba, Polen

M. Michling, M. Tallarida, K. Kolanek and D. Schmeißer, “In-situ EELS and UPS measurements on HfO₂ ALD layers”, Vortrag DS 24.5, DPG Frühjahrstagung 2010, Regensburg, Deutschland

D. Friedrich, M. Michling, D. Schmeißer, Y. Koval and P. Müller, “Characterization of ion beam modified polyimide layers”, Vortrag DS 38.10, DPG Frühjahrstagung 2010, Regensburg, Deutschland

Lebenslauf

Name : Marcel Michling
Geburtsdatum : 10.03.1982
Geburtsort : Altdöbern
Familienstand : verheiratet

Schulausbildung :

08/1988 - 07/1994 1. Städtische Grundschule in Calau
08/1994 - 06/2001 Carl-Anwandter Gymnasium in Calau

07/2001 - 03/2002 Wehrdienst

Studium :

10/2002 - 10/2009 Studium der Physik an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus (BTU)
02/2008 - 04/2008 Industriepraktikum am DESY in Zeuthen
10/2008 - 10/2009 Diplomarbeit am Lehrstuhl Angewandte Physik II/Sensorik der BTU zum Thema „In-situ EELS- und UPS-Untersuchungen an HfO₂ ALD Schichten“ unter Anleitung von Prof. Dr. D. Schmeißer
12. November 2009 Abschluss als Diplom-Physiker
11/2009 - 12/2009 Akademischer Mitarbeiter am Lehrstuhl Angewandte Physik II/Sensorik der BTU Cottbus
01/2010 - 01/2012 Anfertigung der vorliegenden Dissertation mit dem Titel „Spektroskopische Untersuchungen an organischen Materialien und Metalloxiden“ unter Anleitung von Prof. Dr. D. Schmeißer
seit 02/2012 Applikateur für OBD bei der Firma IAV GmbH

Danksagung

Als erstes gilt mein besonderer Dank Prof. Dr. Dieter Schmeißer, der mir die Möglichkeit gegeben hat an den interessanten Themen dieser Dissertation zu arbeiten. Des Weiteren bedanke ich mich für die zahlreichen Diskussionen und nützlichen Hinweise während der Promotion.

Zweitens möchte ich mich bei Prof. Dr. Andreas Klein und Priv.-Doz. Dr. Christoph Janowitz für die Bereitschaft, als Gutachter zu fungieren, bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe um Priv.-Doz. Dr. Christoph Janowitz für die Bereitstellung der In_2O_3 -Einkristalle und bei der Arbeitsgruppe um Zbigniew Galazka für die Bereitstellung der Ga_2O_3 -Einkristalle bedanken. Ebenfalls danke ich der Arbeitsgruppe um Kaupo Kukli für die Bereitstellung der Ruthenium Substrate für die ALD von Al_2O_3 .

Ich bedanke mich auch bei Prof. Dr. Marcus Bär für die RIXS-Messungen an HfO_2 und Dr. Martin Weisheit für die Ellipsometrie-Messungen.

Zusätzlich möchte ich mich bei Dr. Massimo Tallarida und Dr. Karsten Henkel für die zahlreichen Diskussionen bedanken. Ebenfalls möchte ich mich bei Matthias Richter für die Diskussionen zum 3-Loch-Auger und die Unterstützung bei der Präparation der organischen Proben bedanken.

Des Weiteren danke ich Daniel Friedrich, Matthias Städter und Stephan Schmidt für die gute Arbeitsatmosphäre in Cottbus und für die ein oder andere lustige Begebenheit während der Dienstreisen und auch abseits der Arbeit.

Ich bedanke mich auch bei Guido Beuckert für die technische Unterstützung und bei Susanne Masch für die Unterstützung bei den administrativen Aufgaben.

Ich möchte mich ebenfalls für die gute Arbeitsatmosphäre bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanken: Dr. Klaus Müller, Dr. Krzysztof Kolanek, Dr. Jolanta Klocek, Dr. Matthias Kraatz, Dr. Konstantin Karavaev, Ioanna Paloumpa, Carola Schwiertz, Shine Philip, Simone Brizzi, Chittaranjan Das und natürlich alle die ich bereits genannt habe. Ich danke ebenfalls der BTU International Graduate School für die finanzielle Unterstüt-

zung.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung in den letzten Jahren bedanken. Ohne sie wäre mein Studium an der BTU Cottbus in diesem Rahmen nicht möglich gewesen.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe. Alle verwendeten Quellen habe ich angegeben.

Berlin, Februar 2013